

5ª edición

# Química Orgánica



PEARSON  
Prentice  
Hall

L. C. Wade, Jr.

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

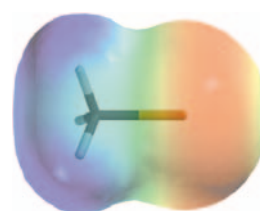
Prefacio xxii

Sobre el autor xxxvii

## Capítulo 1

### Introducción y revisión 1

- 1.1 Los orígenes de la química orgánica 1
- 1.2 Principios de la estructura atómica 3
- 1.3 La formación del enlace: la regla del octeto 6
- 1.4 Estructuras de Lewis 7
- 1.5 Enlace múltiple 8
  - Resumen: Modelos de enlace más frecuentes (sin carga) 9
- 1.6 La electronegatividad y la polaridad de enlace 9
- 1.7 Cargas formales 11
- 1.8 Estructuras iónicas 12
  - Resumen: Modelos de enlace más frecuentes en los compuestos e iones orgánicos 13
- 1.9 Resonancia 13
- 1.10 Fórmulas estructurales 17
- 1.11 Fórmulas moleculares y fórmulas empíricas 20
- 1.12 Ácidos y bases de Arrhenius 21
- 1.13 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry 22
- 1.14 Ácidos y bases de Lewis 29
  - Glosario del Capítulo 1 32
  - Problemas 34

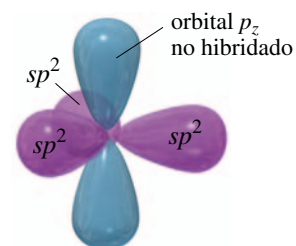


mapa del potencial electrostático del clorometano

## Capítulo 2

### Estructura y propiedades de las moléculas orgánicas 38

- 2.1 Propiedades ondulatorias de los electrones en los orbitales 38
- 2.2 Orbitales moleculares 40
- 2.3 Enlaces pi 43
- 2.4 Hibridación y geometría molecular 44
- 2.5 Representación de moléculas tridimensionales 47
- 2.6 Reglas generales de la hibridación y de la geometría 48
- 2.7 Rotación de enlaces 53
- 2.8 Isomería 54
- 2.9 Polaridad de enlaces y moléculas 57
- 2.10 Atracciones y repulsiones intermoleculares 60
- 2.11 Efecto de la polaridad en la solubilidad 64
- 2.12 Hidrocarburos 67
- 2.13 Compuestos orgánicos oxigenados 70
- 2.14 Compuestos orgánicos nitrogenados 72
  - Glosario del Capítulo 2 74
  - Problemas 76



átomo de carbono con hibridación  $sp^2$  (vista lateral)

## Capítulo 3

### Estructura y estereoquímica de los alcanos 80

- 3.1 Clasificación de los hidrocarburos (revisión) 80
- 3.2 Fórmulas moleculares de los alcanos 81
- 3.3 Nomenclatura de los alcanos 82  
Resumen: Reglas para la nomenclatura de los alcanos 87
- 3.4 Propiedades físicas de los alcanos 88
- 3.5 Aplicaciones y fuentes de los alcanos 90
- 3.6 Reacciones de los alcanos 92
- 3.7 Estructura y conformaciones de los alcanos 93
- 3.8 Conformaciones del butano 97
- 3.9 Conformaciones de los alcanos de cadena larga 99
- 3.10 Cicloalcanos 100
- 3.11 Isomería *cis-trans* en cicloalcanos 102
- 3.12 Estabilidad de los cicloalcanos: tensión de anillo 102
- 3.13 Conformaciones del ciclohexano 106  
Estrategias para resolver problemas: Representación de las conformaciones de silla 109
- 3.14 Conformaciones de ciclohexanos monosustituídos 110
- 3.15 Conformaciones de ciclohexanos disustituídos 113  
Estrategias para resolver problemas: Reconocimiento de isómeros *cis* y *trans* 115
- 3.16 Moléculas bicíclicas 117  
Glosario del Capítulo 3 118  
Problemas 122



## Capítulo 4

### El estudio de las reacciones químicas 124

- 4.1 Introducción 124
- 4.2 Cloración del metano 124
- 4.3 Reacción radicalaria en cadena 125  
MECANISMO CLAVE: Halogenación radicalaria 127
- 4.4 Constantes de equilibrio y energía libre 129
- 4.5 Entalpía y entropía 131
- 4.6 Energías de disociación de enlace 133
- 4.7 Variación de entalpía en la reacción de cloración 135
- 4.8 Cinética y ecuación de velocidad 136
- 4.9 Energía de activación e influencia de la temperatura en la velocidad de reacción 138
- 4.10 Estados de transición 140
- 4.11 Velocidades en reacciones de varias etapas 141
- 4.12 Influencia de la temperatura en la reacción de halogenación 142
- 4.13 Halogenación de alcanos superiores 143
- 4.14 El postulado de Hammond 149  
Estrategias para resolver problemas: Propuesta de un mecanismo de reacción 151
- 4.15 Inhibidores radicalarios 153
- 4.16 Intermedios reactivos 154  
Resumen: Intermedios reactivos 160  
Glosario del Capítulo 4 160  
Problemas 163

## Capítulo 5

### Estereoquímica 167

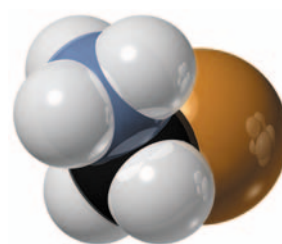
- 5.1 Introducción 167
- 5.2 Quiralidad 168
- 5.3 Nomenclatura (*R*) y (*S*) de átomos de carbono asimétricos 174
- 5.4 Actividad óptica 178
- 5.5 Discriminación biológica de los enantiómeros 183
- 5.6 Mezclas racémicas 184
- 5.7 Exceso enantiomérico y pureza óptica 186
- 5.8 Quiralidad de sistemas conformacionalmente móviles 187
- 5.9 Compuestos quirales sin átomos asimétricos 189
- 5.10 Proyecciones de Fischer 191
  - Resumen: Las proyecciones de Fischer y su uso 195
- 5.11 Diastereómeros o diastereoisómeros 195
  - Resumen: Tipos de isómeros 197
- 5.12 Estereoquímica de las moléculas con dos o más carbonos asimétricos 198
- 5.13 Compuestos *meso* 199
- 5.14 Configuración absoluta y relativa 201
- 5.15 Propiedades físicas de los diastereómeros 202
- 5.16 Resolución de enantiómeros 204
  - Glosario del Capítulo 5 207
  - Problemas 209



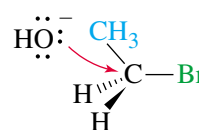
## Capítulo 6

### Haluros de alquilo: sustitución nucleofílica y eliminación 212

- 6.1 Introducción 212
- 6.2 Nomenclatura de haluros de alquilo 213
- 6.3 Aplicaciones y usos de los haluros de alquilo 215
- 6.4 Estructura de los haluros de alquilo 217
- 6.5 Propiedades físicas de los haluros de alquilo 218
- 6.6 Preparación de los haluros de alquilo 220
  - Resumen: Métodos de preparación de los haluros de alquilo 222
- 6.7 Reacciones de los haluros de alquilo: sustitución y eliminación 224
- 6.8 Sustitución nucleofílica bimolecular: la reacción  $S_N2$  225
  - MECANISMO CLAVE: La reacción  $S_N2$  225**
- 6.9 Generalidades sobre la reacción  $S_N2$  227
  - Resumen: Reacciones  $S_N2$  de haluros de alquilo 227
- 6.10 Factores que condicionan las reacciones  $S_N2$ : fuerza de los nucleófilos 228
  - Resumen: Tendencias en la nucleofilia 230
- 6.11 Reactividad del sustrato en las reacciones  $S_N2$  233
- 6.12 Estereoquímica de la reacción  $S_N2$  236
- 6.13 Sustitución nucleofílica unimolecular: la reacción  $S_N1$  238
  - MECANISMO CLAVE: La reacción  $S_N1$  239**
- 6.14 Estereoquímica de la reacción  $S_N1$  242
- 6.15 Reordenamientos en las reacciones  $S_N1$  243
- 6.16 Comparación de las reacciones  $S_N1$  y  $S_N2$  246
  - Resumen: Sustituciones nucleofílicas 247



bromuro de etilo ( $1^\circ$ )  
el ataque es fácil





- 6.17 Eliminación unimolecular: la reacción E1 248  
**MECANISMO CLAVE: La reacción E1 248**  
Resumen: Reacciones mediadas por carbocationes 251
- 6.18 Eliminación bimolecular: la reacción E2 252  
**MECANISMO CLAVE: La reacción E2 252**
- 6.19 Orientación en las reacciones de eliminación: la regla de Saytzeff 253
- 6.20 Estereoquímica de la reacción E2 255
- 6.21 Comparación de los mecanismos de eliminación E1 y E2 257  
Resumen: Reacciones de eliminación 258  
**Estrategias para resolver problemas: Predicción de los productos resultantes de las sustituciones y eliminaciones 259**  
Resumen: Reacciones de los haluros de alquilo 261  
Glosario del Capítulo 6 264  
Problemas 267

## Capítulo 7

### Estructura y síntesis de alquenos 272

- 7.1 Introducción 272
- 7.2 Descripción de los orbitales del doble enlace en los alquenos 272
- 7.3 Elementos de insaturación 274
- 7.4 Nomenclatura de los alquenos 276
- 7.5 Nomenclatura de los isómeros *cis-trans* 278  
Resumen: Reglas para nombrar los alquenos 280
- 7.6 Importancia comercial de los alquenos 281
- 7.7 Estabilidad de los alquenos 283
- 7.8 Propiedades físicas de los alquenos 289
- 7.9 Síntesis de alquenos mediante eliminación de haluros de alquilo 291
- 7.10 Síntesis de alquenos mediante deshidratación de alcoholes 300  
**MECANISMO CLAVE: Deshidratación de un alcohol catalizada por ácidos 300**
- 7.11 Métodos industriales de síntesis de alquenos a alta temperatura 301  
**Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 303**  
Resumen: Métodos de síntesis de alquenos 306  
Glosario del Capítulo 7 308  
Problemas 310



## Capítulo 8

### Reacción de alquenos 314

- 8.1 Reactividad del doble enlace carbono-carbono 314
- 8.2 Adición electrofílica a alquenos 315  
**MECANISMO CLAVE: Adición electrofílica a alquenos 315**
- 8.3 Adición de haluros de hidrógeno a alquenos 317
- 8.4 Adición de agua: hidratación de alquenos 322
- 8.5 Hidratación mediante oximercuriación-desmercuriación 324
- 8.6 Alcoximercuriación-desmercuriación 326
- 8.7 Hidroboración de alquenos 328
- 8.8 Hidrogenación catalítica de alquenos 333
- 8.9 Adición de carbenos a alquenos 336
- 8.10 Adición de halógenos a alquenos 338
- 8.11 Formación de halohidrinas 341
- 8.12 Epoxidación de alquenos 344
- 8.13 Apertura de epóxidos catalizada por ácidos 345
- 8.14 Hidroxilación de alquenos en *sin* 347
- 8.15 Ruptura oxidativa de alquenos 349

- 8.16 Polimerización de alquenos 352  
[Estrategias para resolver problemas: Síntesis orgánica](#) 357  
Resumen: Reacciones de alquenos 359  
Glosario del Capítulo 8 363  
Problemas 365

---

## Capítulo 9

### Alquinos 370

- 9.1 Introducción 370  
9.2 Nomenclatura de alquinos 371  
9.3 Propiedades físicas de los alquinos 372  
9.4 Importancia comercial de los alquinos 372  
9.5 Estructura electrónica de los alquinos 374  
9.6 Acidez de los alquinos 375  
9.7 Síntesis de alquinos a partir de acetiluros 378  
9.8 Síntesis de alquinos mediante reacciones de eliminación 382  
Resumen: Síntesis de alquinos 384  
9.9 Reacciones de adición a alquinos 385  
9.10 Reacciones de oxidación de alquinos 394  
[Estrategias para resolver problemas: Síntesis en varias etapas](#) 396  
Resumen: Reacciones de alquinos 397  
Glosario del Capítulo 9 400  
Problemas 401

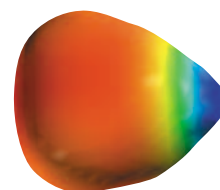


---

## Capítulo 10

### Estructura y síntesis de alcoholes 405

- 10.1 Introducción 405  
10.2 Estructura y clasificación de los alcoholes 405  
10.3 Nomenclatura de los alcoholes y fenoles 407  
10.4 Propiedades físicas de los alcoholes 411  
10.5 Importancia comercial de los alcoholes 413  
10.6 Acidez de los alcoholes y fenoles 415  
10.7 Síntesis de alcoholes: introducción y revisión 418  
Resumen: Síntesis previas de alcoholes 418  
10.8 Reactivos organometálicos utilizados para la síntesis de alcoholes 420  
10.9 Adición de reactivos organometálicos a compuestos carbonílicos 422  
[MECANISMO CLAVE: Reacciones de Grignard](#) 423  
Resumen: Reacciones de Grignard 429  
10.10 Reacciones secundarias de compuestos organometálicos: reducción de haluros de alquilo 430  
10.11 Reducción del grupo carbonilo: síntesis de alcoholes primarios y secundarios 432  
Resumen: Reacciones de  $\text{LiAlH}_4$  y  $\text{NaBH}_4$  434  
Resumen: Síntesis de alcoholes 435  
10.12 Tioles (mercaptanos) 437  
Glosario del Capítulo 10 440  
Problemas 441



mapa de potencial  
electrostático del metililitio

---

## Capítulo 11

### Reacciones de alcoholes 445

- 11.1 Estados de oxidación de los alcoholes y de los grupos funcionales relacionados 445  
11.2 Oxidación de alcoholes 447  
11.3 Métodos adicionales de oxidación de alcoholes 450

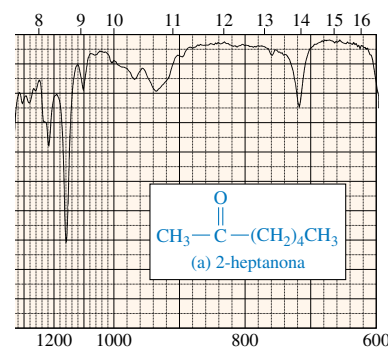
- 11.4 Oxidación biológica de alcoholes 452
- 11.5 Los alcoholes como nucleófilos y electrófilos: formación de tosilatos 454  
Resumen: Reacciones  $S_N2$  de tosilatos 456
- 11.6 Reducción de alcoholes 457
- 11.7 Reacciones de alcoholes con haluros de hidrógeno 457
- 11.8 Reacciones de alcoholes con haluros de fósforo 461
- 11.9 Reacciones de alcoholes con cloruro de tionilo 463
- 11.10 Reacciones de deshidratación de alcoholes 464  
**Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 468**
- 11.11 Reacciones características de los dioles 472
- 11.12 Esterificación de alcoholes 474
- 11.13 Ésteres de ácidos inorgánicos 475
- 11.14 Reacciones de los alcóxidos 477  
**MECANISMO CLAVE: Síntesis de Williamson de éteres 478**  
**Estrategias para resolver problemas: Síntesis en varias etapas 479**  
Resumen: Reacciones de alcoholes 482  
Glosario del Capítulo 11 485  
Problemas 486



## Capítulo 12

### Espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas 490

- 12.1 Introducción 490
- 12.2 El espectro electromagnético 491
- 12.3 La región del infrarrojo 492
- 12.4 Vibraciones moleculares 493
- 12.5 Vibraciones activas e inactivas en el IR 495
- 12.6 Registro del espectro infrarrojo 496
- 12.7 Espectroscopía infrarroja de los hidrocarburos 499
- 12.8 Absorciones características de los alcoholes y las aminas 504
- 12.9 Absorciones características de los compuestos carbonílicos 505
- 12.10 Absorciones características de los enlaces C—N 511
- 12.11 Breve resumen de las frecuencias de tensión en el IR 513
- 12.12 Análisis e interpretación de los espectros de IR (problemas resueltos) 514
- 12.13 Introducción a la espectrometría de masas 519
- 12.14 Determinación de la fórmula molecular mediante espectrometría de masas 522
- 12.15 Modelos de fragmentación en la espectrometría de masas 526  
Resumen: Modelos comunes de fragmentación de masas 530  
Glosario del Capítulo 12 531  
Problemas 533

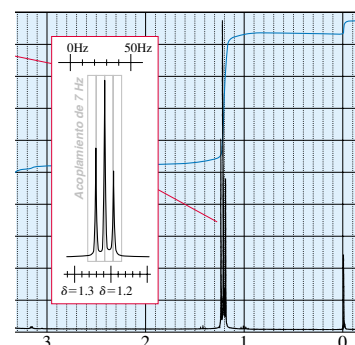


## Capítulo 13

### Espectroscopía de resonancia magnética nuclear 539

- 13.1 Introducción 539
- 13.2 Teoría de la resonancia magnética nuclear 539
- 13.3 Apantallamiento magnético por parte de los electrones 542
- 13.4 El espectrómetro de RMN 544
- 13.5 El desplazamiento químico 545
- 13.6 El número de señales 552
- 13.7 El área de los picos 553
- 13.8 Desdoblamiento espín-espín 556  
**Estrategias para resolver problemas: Representación de un espectro de RMN 561**

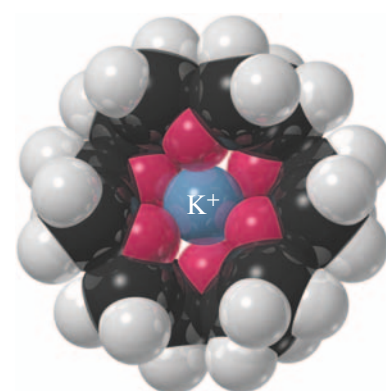
- 13.9 Acoplamientos complejos 565
- 13.10 Protones no equivalentes según la estequímica 568
- 13.11 Dependencia de la variable tiempo en la espectroscopía de RMN 571  
*Estrategias para resolver problemas: Interpretación de un espectro de RMN de protón 574*
- 13.12 Espectroscopía de RMN de carbono-13 579
- 13.13 Interpretación de un espectro de RMN de carbono 584
- 13.14 Imágenes mediante resonancia magnética nuclear 587  
*Estrategias para resolver problemas: Problemas de espectroscopía 588*
- Glosario del Capítulo 13 592
- Problemas 593



## Capítulo 14

### Éteres, epóxidos y sulfuros 600

- 14.1 Introducción 600
- 14.2 Propiedades físicas de los éteres 600
- 14.3 Nomenclatura de los éteres 605
- 14.4 Espectroscopía de los éteres 608
- 14.5 La síntesis de Williamson de éteres 610
- 14.6 Síntesis de éteres mediante alcoximercuriación-desmercuriación 612
- 14.7 Síntesis industrial: deshidratación bimolecular de alcoholes 612  
Resumen: Síntesis de éteres 613
- 14.8 Ruptura de éteres con HBr y HI 613
- 14.9 Autooxidación de éteres 615  
Resumen: Reacciones de éteres 616
- 14.10 Sulfuros (tioéteres) 616
- 14.11 Síntesis de epóxidos 619  
Resumen: Síntesis de epóxidos 622
- 14.12 Apertura de epóxidos catalizada por ácidos 622
- 14.13 Apertura de epóxidos catalizada por bases 625
- 14.14 Orientación en la apertura de epóxidos 627
- 14.15 Reacciones de epóxidos con reactivos de Grignard y compuestos organolíticos 629
- 14.16 Resinas epoxi: el advenimiento de los pegamentos modernos 629  
Resumen: Reacciones de epóxidos 631
- Glosario del Capítulo 14 632
- Problemas 634



éter 18-corona-6  
solvatando el K<sup>+</sup>

## Capítulo 15

### Sistemas conjugados, simetría orbital y espectroscopía ultravioleta 638

- 15.1 Introducción 638
- 15.2 Estabilidad de los dienos 638
- 15.3 Los sistemas conjugados según la teoría de orbitales moleculares 640
- 15.4 Los cationes alílicos 644
- 15.5 Adición 1,2 y 1,4 a dienos conjugados 645
- 15.6 Control cinético frente a control termodinámico en la adición de HBr a 1,3-butadieno 647
- 15.7 Radicales alílicos 649
- 15.8 Los orbitales moleculares del sistema alílico 651
- 15.9 Configuraciones electrónicas del radical, del catión y del anión alilo 652
- 15.10 Reacciones de sustitución S<sub>N</sub>2 de haluros de alilo y de tosilatos 654
- 15.11 La reacción de Diels-Alder 655





**MECANISMO CLAVE: La reacción de Diels-Alder 656**

- 15.12 La reacción de Diels-Alder como ejemplo de una reacción pericíclica 663
- 15.13 Espectroscopía de absorción ultravioleta 666
- Glosario del Capítulo 15 672
- Problemas 675

## Capítulo 16

### Compuestos aromáticos 679

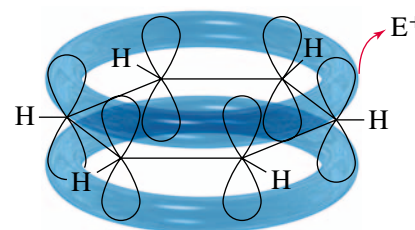
- 16.1 Introducción: el descubrimiento del benceno 679
- 16.2 Estructura y propiedades del benceno 679
- 16.3 Los orbitales moleculares del benceno 684
- 16.4 El ciclobutadieno según la teoría de orbitales moleculares 686
- 16.5 Compuestos aromáticos, antiaromáticos y no aromáticos 688
- 16.6 La regla de Hückel 689
- 16.7 Derivación de la regla de Hückel de la teoría de orbitales moleculares 691
- 16.8 Iones aromáticos 692
- 16.9 Compuestos aromáticos heterocíclicos 697
- 16.10 Hidrocarburos aromáticos polinucleares 702
- 16.11 Alótropos aromáticos del carbono 704
- 16.12 Compuestos heterocíclicos fusionados 706
- 16.13 Nomenclatura de los derivados del benceno 707
- 16.14 Propiedades físicas del benceno y de sus derivados 709
- 16.15 Espectroscopía de los compuestos aromáticos 710
- Glosario del Capítulo 16 713
- Problemas 715



## Capítulo 17

### Reacciones de compuestos aromáticos 722

- 17.1 Sustitución electrofílica aromática 722
- MECANISMO CLAVE: Sustitución electrofílica aromática 723**
- 17.2 Halogenación del benceno 723
- 17.3 Nitración del benceno 726
- 17.4 Sulfonación del benceno 726
- 17.5 Nitración del tolueno: efecto de la sustitución con grupos alquilo 728
- 17.6 Sustituyentes activadores *orto* y *para*-orientadores 730
- Resumen: Activadores *orto* y *para*-orientadores 733
- 17.7 Sustituyentes desactivadores *meta*-orientadores 734
- Resumen: Desactivadores *meta*-orientadores 737
- 17.8 Sustituyentes halogenados: desactivadores, pero *orto*, *para*-orientadores 737
- Resumen: Efectos orientadores de los sustituyentes 739
- 17.9 Efecto de múltiples sustituyentes sobre la sustitución electrofílica aromática 739
- 17.10 Alquilación de Friedel-Crafts 742
- 17.11 Acilación de Friedel-Crafts 746
- Resumen: Comparación de la alquilación y acilación de Friedel-Crafts 748
- 17.12 Sustitución nucleofílica aromática 750
- 17.13 Reacciones de adición de los derivados del benceno 754
- 17.14 Reacciones de las cadenas laterales de los derivados del benceno 757
- 17.15 Reacciones de los fenoles 761
- Resumen: Reacciones de los compuestos aromáticos 764
- Glosario del Capítulo 17 767
- Problemas 769



## Capítulo 18

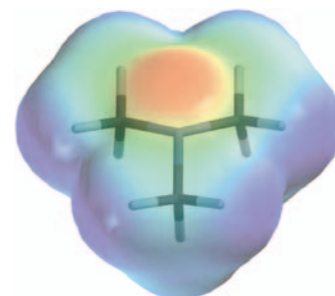
### Cetonas y aldehídos 774

- 18.1 Compuestos carbonílicos 774
- 18.2 Estructura del grupo carbonilo 775
- 18.3 Nomenclatura de cetonas y aldehídos 775
- 18.4 Propiedades físicas de cetonas y aldehídos 778
- 18.5 Espectroscopía de cetonas y aldehídos 780
- 18.6 Importancia industrial de cetonas y aldehídos 787
- 18.7 Revisión de la síntesis de cetonas y aldehídos 787
- 18.8 Síntesis de cetonas y aldehídos a partir de 1,3-ditianos 791
- 18.9 Síntesis de cetonas a partir de ácidos carboxílicos 792
- 18.10 Síntesis de cetonas a partir de nitrilos 793
- 18.11 Síntesis de aldehídos y cetonas a partir de cloruros de ácido 793  
Resumen: Síntesis de cetonas y aldehídos 795
- 18.12 Reacciones de cetonas y aldehídos: adición nucleofílica 797  
**MECANISMO CLAVE: Adiciones nucleofílicas a grupos carbonilo 800**
- 18.13 La reacción de Wittig 800
- 18.14 Hidratación de cetonas y aldehídos 804
- 18.15 Formación de cianohidrinas 806
- 18.16 Formación de iminas 807  
**MECANISMO CLAVE: Formación de iminas 808**
- 18.17 Condensaciones con hidroxilamina e hidrazinas 810  
Resumen: Condensación de aminas con cetonas y aldehídos 811
- 18.18 Formación de acetales 811  
**MECANISMO CLAVE: Formación de acetales 812**  
**Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 815**
- 18.19 El uso de acetales como grupos protectores 817
- 18.20 Oxidación de aldehídos 818
- 18.21 Otras reducciones de cetonas y aldehídos 819  
Resumen: Reacciones de cetonas y aldehídos 821  
Glosario del Capítulo 18 824  
Problemas 827

## Capítulo 19

### Aminas 836

- 19.1 Introducción 836
- 19.2 Nomenclatura de las aminas 837
- 19.3 Estructura de las aminas 839
- 19.4 Propiedades físicas de las aminas 841
- 19.5 Basicidad de las aminas 842
- 19.6 Efectos sobre la basicidad de las aminas 844
- 19.7 Sales de amonio 846
- 19.8 Sales de amonio y catalizadores de transferencia de fase 848
- 19.9 Espectroscopía de las aminas 849
- 19.10 Reacciones de las aminas con cetonas y aldehídos (revisión) 854
- 19.11 Sustitución aromática en arilaminas y piridina (revisión) 854
- 19.12 Alquilación de aminas con haluros de alquilo 858
- 19.13 Acilación de aminas con cloruros de ácido 859
- 19.14 Formación de sulfonamidas 861
- 19.15 Aminas como grupos salientes: la eliminación de Hofmann 862
- 19.16 Oxidación de aminas. La eliminación de Cope 865



mapa de potencial electrostático de la trimetilamina

- 19.17 Reacciones de aminas con ácido nitroso 868
- 19.18 Reacciones de las sales de diazonio aromáticas 870
- Resumen: Reacciones de las aminas 874
- 19.19 Síntesis de aminas 877
- Resumen: Síntesis de aminas 887
- Glosario del Capítulo 19 890
- Problemas 892

---

## Capítulo 20

### Ácidos carboxílicos 900

- 20.1 Introducción 900
- 20.2 Nomenclatura de los ácidos carboxílicos 900
- 20.3 Estructura y propiedades físicas de los ácidos carboxílicos 904
- 20.4 Acidez de los ácidos carboxílicos 906
- 20.5 Sales de ácidos carboxílicos 909
- 20.6 Fuentes comerciales de los ácidos carboxílicos 912
- 20.7 Espectroscopía de los ácidos carboxílicos 913
- 20.8 Síntesis de los ácidos carboxílicos 918
- Resumen: Síntesis de los ácidos carboxílicos 920
- 20.9 Reacciones de los ácidos carboxílicos y sus derivados. Sustitución nucleofílica en el grupo acilo 921
- 20.10 Condensación de los ácidos con los alcoholes: la esterificación de Fischer 922
- MECANISMO CLAVE: Esterificación de Fischer 923**
- 20.11 Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido 925
- 20.12 Esterificación con diazometano 928
- 20.13 Condensación de ácidos con aminas: síntesis directa de amidas 928
- 20.14 Reducción de los ácidos carboxílicos 929
- 20.15 Alquilación de los ácidos carboxílicos para obtener cetonas 931
- Resumen: Reacciones de los ácidos carboxílicos 931
- Glosario del Capítulo 20 933
- Problemas 934

---

## Capítulo 21

### Derivados de los ácidos carboxílicos 940

- 21.1 Introducción 940
- 21.2 Estructura y nomenclatura de los derivados de ácido 941
- 21.3 Propiedades físicas de los derivados de ácidos carboxílicos 947
- 21.4 Espectroscopía de los derivados de ácidos carboxílicos 950
- 21.5 Interconversión entre los derivados de ácidos mediante sustitución nucleofílica en el grupo acilo 957
- MECANISMO CLAVE: Mecanismo de adición-eliminación en la sustitución nucleofílica en el grupo acilo 957**
- 21.6 Sustitución nucleofílica en el grupo acilo catalizada por ácidos 964
- Estrategias para resolver problemas: Propuestas de mecanismos de reacción 965**
- 21.7 Hidrólisis de los derivados de ácidos carboxílicos 968
- 21.8 Reducción de los derivados de ácidos 972
- 21.9 Reacciones de los derivados de ácidos con reactivos organometálicos 975
- 21.10 Resumen de la química de los cloruros de ácido 976
- 21.11 Resumen de la química de los anhídridos de ácido 978
- 21.12 Resumen de la química de los ésteres 981
- 21.13 Resumen de la química de las amidas 984
- 21.14 Resumen de la química de los nitrilos 987
- 21.15 Tioésteres 988

- 21.16 Ésteres y amidas del ácido carbónico 990
- Glosario del Capítulo 21 992
- Problemas 994

## Capítulo 22

### Sustituciones en alfa, y condensaciones de enoles y de iones enolato 1003

- 22.1 Introducción 1003
- 22.2 Enoles e iones enolato 1004
- 22.3 Halogenación en alfa de cetonas 1007
- 22.4 Bromación en alfa de ácidos: la reacción de HVZ (Hell-Volhard-Zelinsky) 1012
- 22.5 Alquilación de iones enolato 1013
- 22.6 Formación y alquilación de enaminas 1015
- 22.7 Condensación aldólica de cetonas y aldehídos 1017
- MECANISMO CLAVE: Condensación aldólica catalizada por una base 1018**
- 22.8 Deshidratación de aldoles 1020
- MECANISMO CLAVE: Deshidratación de un aldol 1021**
- 22.9 Condensaciones aldólicas cruzadas 1021
- Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 1022**
- 22.10 Ciclaciones aldólicas 1025
- 22.11 Diseño de síntesis utilizando condensaciones aldólicas 1026
- 22.12 La condensación de Claisen de ésteres 1027
- MECANISMO CLAVE: Condensación de Claisen 1028**
- 22.13 La condensación de Dieckmann: un tipo de ciclación de Claisen 1031
- 22.14 Condensaciones de Claisen cruzadas 1031
- 22.15 Síntesis empleando compuestos  $\beta$ -dicarbonílicos 1034
- 22.16 La síntesis malónica 1036
- 22.17 La síntesis acetilacética 1039
- 22.18 Adiciones conjugadas: la reacción de Michael 1042
- MECANISMO CLAVE: Adiciones 1,2 y 1,4 1043**
- 22.19 La anillación de Robinson 1046
- Estrategias para resolver problemas: Propuesta de mecanismos de reacción 1047**
- Resumen: Adiciones y condensaciones de enolatos 1049
- Glosario del Capítulo 22 1051
- Problemas 1052



## Capítulo 23

### Carbohidratos y ácidos nucleicos 1057

- 23.1 Introducción 1057
- 23.2 Clasificación de los hidratos de carbono 1058
- 23.3 Monosacáridos 1059
- 23.4 Diastereómeros *eritro* y *treo* 1062
- 23.5 Epímeros 1063
- 23.6 Estructura cíclica de los monosacáridos 1064
- 23.7 Anómeros de los monosacáridos. Mutarrotación 1068
- 23.8 Reacciones de los monosacáridos: reacciones secundarias en medio básico 1070
- 23.9 Reducción de los monosacáridos 1072
- 23.10 Oxidación de los monosacáridos. Los azúcares reductores 1073
- 23.11 Los azúcares no reductores: formación de glicósidos 1075
- 23.12 Formación de éteres y ésteres 1078
- 23.13 Reacciones con fenilhidrazina: formación de osazonas 1080
- 23.14 Acortamiento de la cadena: degradación de Ruff 1081



- 23.15 Alargamiento de la cadena: síntesis de Kiliani-Fischer 1081
- Resumen: Reacciones de los azúcares 1083
- 23.16 La prueba de Fischer de la configuración de la glucosa 1085
- 23.17 Determinación del tamaño del anillo. Escisión de azúcares con ácido peryódico 1088
- 23.18 Disacáridos 1090
- 23.19 Polisacáridos 1095
- 23.20 Ácidos nucleicos: introducción 1098
- 23.21 Ribonucleósidos y ribonucleótidos 1100
- 23.22 La estructura del ácido ribonucleico 1102
- 23.23 La desoxirribosa y la estructura del ácido desoxirribonucleico 1102
- 23.24 Funciones adicionales de los nucleótidos 1106
- Glosario del Capítulo 23 1108
- Problemas 1111

---

## Capítulo 24

### Aminoácidos, péptidos y proteínas 1114

- 24.1 Introducción 1114
- 24.2 Estructura y estereoquímica de los  $\alpha$ -aminoácidos 1115
- 24.3 Propiedades ácido-base de los aminoácidos 1119
- 24.4 Puntos isoeléctricos y electroforesis 1121
- 24.5 Síntesis de aminoácidos 1123
- Resumen: Síntesis de aminoácidos 1127
- 24.6 Resolución de los aminoácidos 1128
- 24.7 Reacciones de los aminoácidos 1129
- Resumen: Reacciones de aminoácidos 1131
- 24.8 Estructura y nomenclatura de péptidos y proteínas 1132
- 24.9 Determinación de la estructura de los péptidos 1136
- 24.10 Síntesis de péptidos en solución 1142
- 24.11 Síntesis de péptidos en fase sólida 1145
- 24.12 Clasificación de las proteínas 1151
- 24.13 Niveles de la estructura de las proteínas 1151
- 24.14 Desnaturalización de las proteínas 1154
- Glosario del Capítulo 24 1156
- Problemas 1158

---

## Capítulo 25

### Lípidos 1162

- 25.1 Introducción 1162
- 25.2 Ceras 1162
- 25.3 Triglicéridos 1163
- 25.4 Saponificación de grasas y aceites. Jabones y detergentes 1166
- 25.5 Fosfolípidos 1170
- 25.6 Esteroides 1171
- 25.7 Prostaglandinas 1174
- 25.8 Terpenos 1175
- Glosario del Capítulo 25 1179
- Problemas 1180



---

## Capítulo 26

### Polímeros sintéticos 1182

- 26.1 Introducción 1182
- 26.2 Polímeros de adición 1183
- 26.3 Estereoquímica de los polímeros 1189
- 26.4 Control estereoquímico de la polimerización. Catalizadores de Ziegler-Natta 1190
- 26.5 Gomas naturales y sintéticas 1190
- 26.6 Copolímeros de dos o más monómeros 1192
- 26.7 Condensación de polímeros 1192
- 26.8 Estructura y propiedades de los polímeros 1196
- Glosario del Capítulo 26 1198
- Problemas 1200

---

## Apéndices

- 1A Posiciones de absorción de protones en RMN, en varios entornos estructurales 1204
- 1B Constantes de acoplamiento espín-espín 1205
- 1C Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  en los compuestos orgánicos 1205
- 2A Grupos de frecuencias características en el infrarrojo 1206
- 2B Absorciones en el infrarrojo características de los grupos funcionales 1209
- 3 Las reglas de Woodward-Fieser para predecir los espectros del ultravioleta-visible 1211
- 4A Métodos y sugerencias para proponer mecanismos 1215
- 4B Sugerencias para desarrollar síntesis de varios pasos 1218
- 5 Valores de  $\text{p}K_{\text{a}}$  de compuestos representativos 1219

---

## Esquemas de Mecanismos y Mecanismos clave

- CAPÍTULO 4 Halogenación vía radicales libres 127
- CAPÍTULO 6 Bromación alílica 221
  - La reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  225
  - Inversión de la configuración en las reacciones  $\text{S}_{\text{N}}2$  237
  - La reacción  $\text{S}_{\text{N}}1$  239
  - Racemización en las reacciones  $\text{S}_{\text{N}}1$  242
  - Transposición de hidruro en las reacciones  $\text{S}_{\text{N}}1$  244
  - Transposición de metilo en la reacción  $\text{S}_{\text{N}}1$  245
  - La reacción  $\text{E}1$  248
  - Reordenamientos en la reacción  $\text{E}1$  250
  - La reacción  $\text{E}2$  252
- CAPÍTULO 7 Deshidrohalogenación a través del mecanismo  $\text{E}2$  291
  - Estereoquímica de la reacción  $\text{E}2$  293
  - Dibromación  $\text{E}2$  en la formación de un dibromuro vecinal 297
  - Deshidratación de un alcohol catalizada por un ácido 300
- CAPÍTULO 8 Adición electrofílica a alquenos 315
  - Adición iónica de  $\text{HBr}$  a un alqueno 316
  - Adición radicalaria de  $\text{HBr}$  a un alqueno 319
  - Hidratación de un alqueno catalizada por ácidos 323

	Oximercuriación de un alqueno	325
	Hidroboración de un alqueno	329
	Oxidación de un trialquilborano	332
	Adición de halógenos a alquenos	339
	Formación de halohidrinas	341
	Epoxidación de alquenos	344
	Apertura de epóxidos catalizada por ácidos	345
CAPÍTULO 9	Reducción de un alquino con un metal en amoniaco líquido	388
	Tautomería ceto-enólica catalizada por ácidos	392
CAPÍTULO 10	Reacciones de Grignard	423
	Reducción de un grupo carbonilo con hidruros	432
CAPÍTULO 11	Reacción de un alcohol terciario con HBr ( $S_N1$ )	458
	Reacción de un alcohol primario con HBr ( $S_N2$ )	458
	Reacción de alcoholes con $PBr_3$	462
	Revisión: Deshidratación de un alcohol catalizada por un ácido	464
	La transposición pinacolínica	472
	La síntesis de Williamson de éteres	478
CAPÍTULO 14	Ruptura de un éter con HBr	614
	Apertura de un epóxido catalizada por ácidos	622
	Apertura de un epóxido catalizada por ácidos en una solución alcohólica	623
	Apertura de un epóxido catalizada por bases	626
CAPÍTULO 15	Adición 1,2 y 1,4 a dienos conjugados	646
	Bromación alílica radicalaria	649
	La reacción de Diels-Alder	656
CAPÍTULO 17	Sustitución electrofílica aromática	723
	Bromación de benceno	723
	Nitración de benceno	726
	Sulfonación de benceno	727
	Alquilación de Friedel-Crafts	743
	Acilación de Friedel-Crafts	747
	Sustitución nucleofílica aromática (adición-eliminación)	751
	Sustitución nucleofílica aromática	753
	La reducción de Birch	756
CAPÍTULO 18	Adiciones nucleofílicas al grupo carbonilo	800
	La reacción de Wittig	802
	Hidratación de cetonas y aldehídos	804
	Formación de cianohidrinas	806
	Formación de iminas	808
	Formación de acetales	812
	Reducción de Wolff-Kishner	821
CAPÍTULO 19	Sustitución electrofílica aromática de la piridina	856
	Sustitución nucleofílica aromática de la piridina	857
	Acilación de una amina con un cloruro de ácido	859
	Eliminación de Hofmann	863
	Eliminación de Cope de un óxido de amina	867
	Diazoación de una amina	868
	Transposición de Hofmann	886
CAPÍTULO 20	Sustitución nucleofílica sobre el grupo acilo de un éster	922
	Esterificación de Fischer	923
	Esterificación con diazometano	928

CAPÍTULO 21	Mecanismo de adición-eliminación en la sustitución nucleofílica en el grupo acilo	957
	Transformación de un cloruro de ácido en un anhídrido	959
	Transformación de un cloruro de ácido en un éster	960
	Transformación de un cloruro de ácido en una amida	960
	Transformación de un anhídrido de ácido en un éster	961
	Transformación de un anhídrido de ácido en una amida	961
	Transformación de un éster en una amida (amonólisis de un éster)	962
	Transesterificación	967
	Saponificación de un éster	968
	Hidrólisis de una amida en medio básico	970
	Hidrólisis de una amida en medio ácido	971
	Hidrólisis catalizada por una base de un nitrilo	972
	Reducción de un éster por un hidruro	973
	Reacción de un éster con dos moles de un reactivo de Grignard	975
CAPÍTULO 22	Sustitución en alfa	1003
	Adición de un enolato a cetonas y aldehídos (condensación)	1003
	Sustitución de un enolato en un éster (condensación)	1004
	Tautomería ceto-enólica catalizada por una base	1004
	Tautomería ceto-enólica catalizada por un ácido	1005
	Halogenación promovida por una base	1008
	Pasos finales de la reacción del haloformo	1009
	Halogenación catalizada por un ácido	1011
	Condensación aldólica catalizada por una base	1018
	Condensación aldólica catalizada por un ácido	1020
	Deshidratación de un aldol	1021
	Condensación de Claisen	1028
	Adiciones 1,2 y 1,4	1043
CAPÍTULO 23	Formación de un hemiacetal cíclico	1064
	Epimerización de la glucosa catalizada por una base	1071
	Reordenamientos enodiol catalizados por una base	1072
CAPÍTULO 26	Polimerización radicalaria	1185
	Polimerización catiónica	1186
	Polimerización aniónica	1188

**Soluciones de los problemas seleccionados A1**

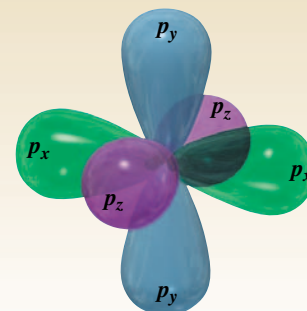
**Créditos de las fotografías CF1**

**Índice I1**



# CAPÍTULO 1

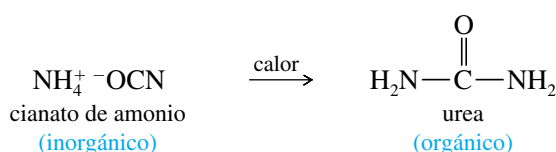
## Introducción y revisión



La definición moderna de **química orgánica** es la *química de los compuestos de carbono*. ¿Qué tiene de especial el carbono que hay una rama de la química que se dedica a él? Al contrario que otros elementos, el carbono forma enlaces fuertes con otros átomos de carbono y con una gran variedad de otros elementos. Las cadenas y anillos de átomos de carbono son tan variadas que se puede formar una variedad interminable de moléculas. Esta diversidad de los compuestos de carbono es la base para la vida en la Tierra. Los seres vivos están formados de compuestos orgánicos complejos con funciones estructurales, químicas o genéticas.

El término **orgánico** literalmente significa «derivado de los organismos vivos». Originalmente, la ciencia de la química orgánica era el estudio de los compuestos que se extraían de los organismos vivos o productos naturales. Compuestos tales como azúcar, urea, levadura, ceras y aceites vegetales eran considerados «orgánicos» y se aceptó el **Vitalismo** como teoría que explicaba su origen: la creencia en que los productos naturales necesitaban una «fuerza vital» para ser creados. Por tanto, la química orgánica era el estudio de los compuestos que tenían esa fuerza vital. La química inorgánica era el estudio de los gases, rocas, minerales y de los compuestos que se podían obtener a partir de ellos.

En el siglo XIX, la experimentación demostró que los compuestos orgánicos se podían sintetizar a partir de compuestos inorgánicos. En 1828, el químico alemán Friedrich Wöhler convirtió el cianato de amonio, obtenido a partir de amoníaco y ácido ciánico, en urea simplemente calentando el cianato en ausencia de oxígeno.



La urea también proviene de los seres vivos y se creía que contenía la fuerza vital, a pesar de que el cianato de amonio es inorgánico y por tanto, según aquella creencia, no poseía la fuerza vital. Algunos químicos sostenían que esa fuerza vital provenía de las manos de Wöhler, pero la mayoría reconocieron la posibilidad de sintetizar compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos. También se llevaron a cabo otras síntesis, por lo que la teoría de la fuerza vital se descartó.

Desde que el Vitalismo se descartó a comienzos del siglo XIX, se podría pensar que esta idea habría ya desaparecido, pero estaríamos equivocados, ya que el Vitalismo hoy forma parte de la mentalidad de las personas que creen que los productos «naturales» (derivados de las plantas) son diferentes y más saludables que aquellos compuestos exactamente iguales, «artificiales», que han sido sintetizados.

Como químicos, sabemos que los compuestos derivados de las plantas y los compuestos sintetizados son idénticos. La única diferencia es el contenido en  $^{14}\text{C}$ : los compuestos sintetizados a partir de derivados del petróleo tienen menor contenido del isótopo radioactivo  $^{14}\text{C}$ ,

### 1.1

## Los orígenes de la química orgánica



El corazón artificial Jarvik 7 está compuesto en gran parte de materiales orgánicos sintéticos.

ya que este isótopo ha ido desapareciendo con el tiempo. Los compuestos derivados de las plantas, al haber sido sintetizados recientemente a partir del  $\text{CO}_2$  del aire, tienen un contenido más elevado en  $^{14}\text{C}$ . Algunos suministradores importantes de productos químicos dan los análisis de los isótopos para confirmar que los «productos naturales» que distribuyen tienen mayor contenido en  $^{14}\text{C}$  y son derivados de las plantas. Estos sofisticados análisis dan un aspecto de alta tecnología al Vitalismo del siglo XXI.

A pesar de que los compuestos orgánicos no necesitan una fuerza vital, todavía se diferencian de los compuestos inorgánicos. La característica que distingue a los compuestos orgánicos es que *todos* contienen uno o más átomos de carbono. Pero no todos los compuestos que contienen carbono son orgánicos, sustancias tales como: diamante, grafito, dióxido de carbono, cianato de amonio y carbonato de sodio son compuestos derivados de minerales, y tienen propiedades características de los compuestos inorgánicos. No obstante, la mayoría de los millones de compuestos que contienen carbono se clasifican como orgánicos.

Nosotros mismos estamos compuestos en gran parte por moléculas orgánicas y nos alimentamos de compuestos orgánicos. Las proteínas de nuestra piel, los lípidos de las membranas de nuestras células, el glucógeno de nuestro hígado y el DNA del núcleo de nuestras células son compuestos orgánicos. Nuestros cuerpos también están regulados y son defendidos por compuestos orgánicos complejos.

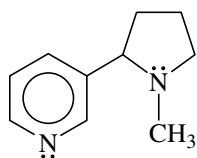
Los químicos han aprendido a diseñar y sintetizar muchas de estas moléculas complejas. Los productos sintéticos se utilizan como productos farmacéuticos, plásticos, pesticidas, pinturas y fibras. La mayoría de los avances más importantes en medicina se debe actualmente a los avances en química orgánica. Así, se sintetizan nuevos productos farmacéuticos para combatir enfermedades y se obtienen nuevos polímeros para elaborar dispositivos ortopédicos con los que sustituir órganos dañados. La química orgánica ha cerrado el ciclo, comenzó con el estudio de los compuestos derivados de «órganos» y ahora nos proporciona los productos farmacéuticos y materiales que necesitamos para salvar o reemplazar esos órganos.

Uno de los efectos de la nicotina es incrementar la concentración de una sustancia química en el sistema de estímulos cerebrales. La liberación de esta sustancia química hace que los fumadores se sientan bien y refuerza la necesidad de fumar.

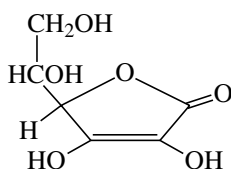
Una de las razones por las que los químicos sintetizan derivados de compuestos orgánicos complejos como la morfina es descubrir nuevas sustancias que mantengan sus propiedades útiles (analgésia) pero no las propiedades indeseables (adicción).



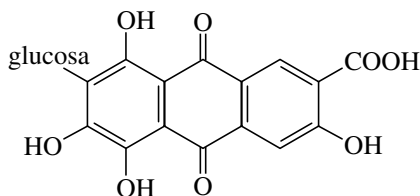
nicotina



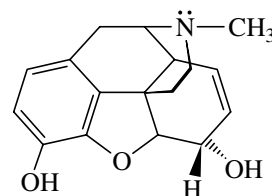
vitamina C



carmín



morfina



A continuación daré cuatro ejemplos de compuestos orgánicos aislados de organismos vivos: el tabaco contiene nicotina, un alcaloide que crea adicción; los escaramujos contienen vitamina C, esencial para prevenir el escorbuto; el carmín proviene de las cochinillas, insectos que suelen estar en las chumberas, y las adormideras contienen morfina, sustancia que mitiga el dolor pero provoca adicción.

Antes de comenzar el estudio de la química orgánica, se han de revisar algunos principios básicos. Muchos de los conceptos de estructura atómica y molecular son cruciales para entender la estructura y el enlace de los compuestos orgánicos.

### 1.2A Estructura del átomo

Los átomos están formados por protones, neutrones y electrones. Los protones están cargados positivamente y se encuentran, junto con los neutrones (sin carga), en el núcleo. Los electrones contienen una carga negativa de la misma magnitud que la carga positiva de los protones y se encuentran en el espacio que rodea al núcleo (Figura 1.1). Los protones y los neutrones tienen una masa parecida, aproximadamente unas 1800 veces la masa de un electrón. A pesar de que prácticamente toda la masa del átomo está concentrada en el núcleo, son los electrones los que participan en los enlaces químicos y en las reacciones.

Cada elemento se caracteriza por el número de protones que tiene en el núcleo (número atómico). El número de neutrones normalmente es parecido al número de protones, pero este número de neutrones puede variar. Los átomos que tienen el mismo número de protones pero diferente número de neutrones se llaman **isótopos**. Por ejemplo, el átomo de carbono más común es el que tiene seis protones y seis neutrones en el núcleo; su número másico (suma de protones y de neutrones) es 12, por lo que lo escribimos con el símbolo  $^{12}\text{C}$ . Aproximadamente el 1% de los átomos de carbono tienen 7 neutrones y su número másico es 13, simbolizado por  $^{13}\text{C}$ . Una fracción muy pequeña de átomos de carbono tiene ocho neutrones, por lo que su número másico es 14. El  $^{14}\text{C}$  es un isótopo radioactivo, con un periodo de semidesintegración (tiempo que tarda una determinada masa de ese isótopo en desintegrarse y perder la mitad de su masa) de 5 730 años. Este tiempo de desintegración del  $^{14}\text{C}$  se utiliza para determinar la edad de los materiales orgánicos de hasta unos 50 000 años de antigüedad.

### 1.2B Estructura electrónica del átomo

Las propiedades químicas de un elemento se determinan por el número de protones de su núcleo y el correspondiente número de electrones que hay alrededor del núcleo. Los electrones forman enlaces y determinan la estructura de las moléculas resultantes. Debido a que los electrones son muy pequeños y están en movimiento, se comportan simultáneamente como partículas y como ondas.

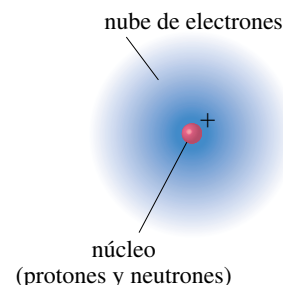
Los electrones que se encuentran moviéndose alrededor del núcleo se encuentran en **orbitales**. El principio de incertidumbre de Heisenberg dice que nunca se puede determinar con exactitud dónde se encuentra el electrón; sin embargo, se puede determinar la **densidad electrónica**, la probabilidad de encontrar al electrón en una determinada zona del orbital. Por tanto, un orbital es un estado de energía permitido para un electrón, con una función de probabilidad asociada que define la distribución de la densidad electrónica en el espacio.

Los orbitales atómicos se agrupan en «capas» o niveles diferentes a distintas distancias del núcleo. Cada capa se identifica por un número cuántico principal  $n$ , siendo  $n = 1$  para la capa de menor energía (la que está más próxima al núcleo). Al aumentar  $n$ , las capas están más alejadas del núcleo, tienen una energía más alta y pueden contener más electrones. La mayoría de los elementos más comunes de los compuestos orgánicos se encuentran en las dos primeras filas (periodos) de la tabla periódica, lo que indica que sus electrones se encuentran en las dos primeras capas de electrones. La primera capa ( $n = 1$ ) puede alojar dos electrones y la segunda capa ( $n = 2$ ) puede alojar ocho.

La primera capa de electrones contiene solamente el orbital  $1s$ . Todos los orbitales  $s$  tienen simetría esférica, lo cual quiere decir que son no direccionales. La densidad electrónica del orbital  $1s$  se representa en la Figura 1.2. Se puede observar que la densidad electrónica es más alta en las proximidades del núcleo y va disminuyendo exponencialmente según va aumentando la distancia al núcleo. Se podría comparar el orbital  $1s$  con una cápsula de algodón, donde la semilla representaría el núcleo. La densidad del algodón es mayor en los lugares próximos a la semilla y su densidad va disminuyendo según se va alejando del núcleo.

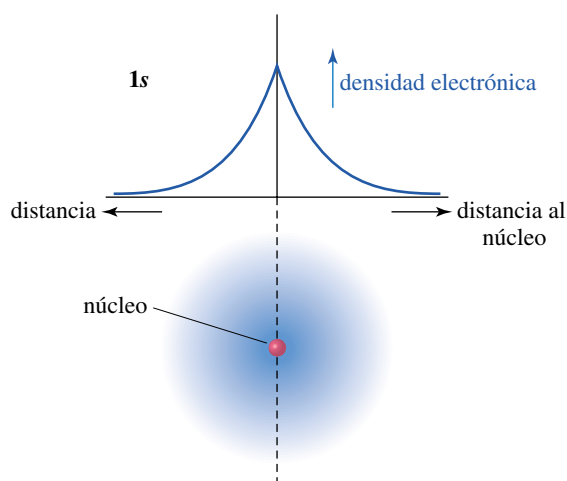
La segunda capa de electrones consta de orbitales  $2s$  y  $2p$ . El orbital  $2s$  posee simetría esférica igual que el  $1s$ , pero su densidad electrónica no es una simple función exponencial. El orbital  $2s$  tiene una densidad electrónica más pequeña en las proximidades del

## 1.2 Principios de la estructura atómica



▲ Figura 1.1

El átomo tiene un denso núcleo, cargado positivamente, rodeado de una nube de electrones.

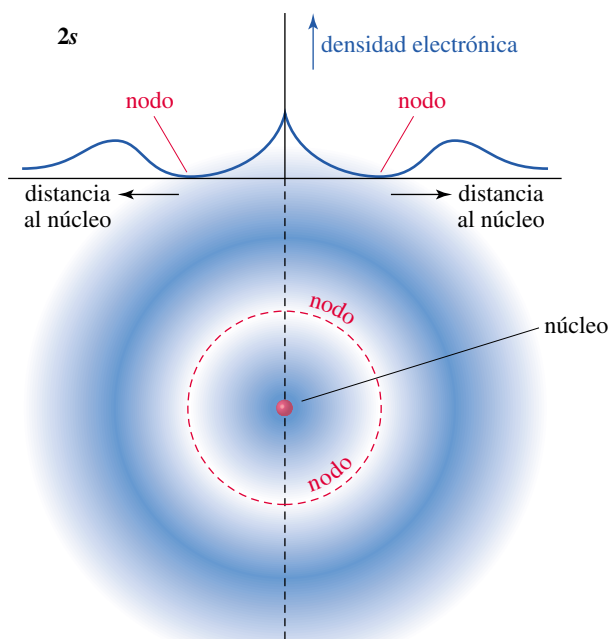


### ► Figura 1.2

Gráfico y diagrama del orbital atómico  $1s$ . La densidad electrónica es más alta cerca del núcleo y disminuye exponencialmente al aumentar la distancia al núcleo en cualquier dirección.

núcleo, ya que la mayor parte de la densidad electrónica está más alejada, más allá de una zona de densidad electrónica nula llamada **nodo**. Como la densidad electrónica del orbital  $2s$  cerca del núcleo es menor que en el caso del orbital  $1s$ , el orbital  $2s$  tiene energía más alta. La Figura 1.3 muestra una representación gráfica del orbital  $2s$ .

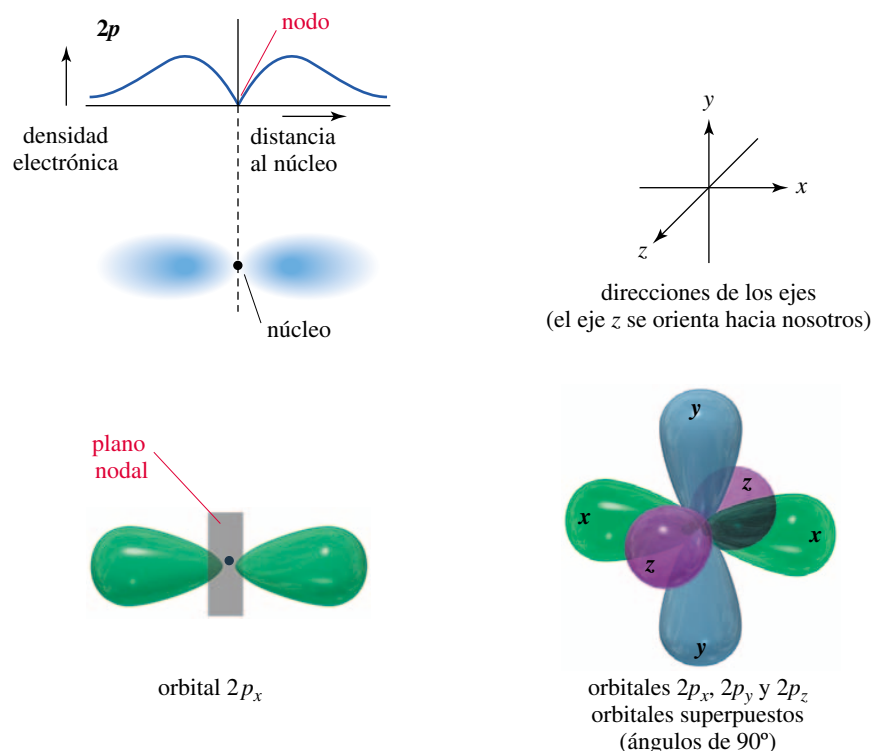
Además del orbital  $2s$ , la segunda capa también contiene tres orbitales atómicos  $2p$ , orientados cada uno de ellos en las tres direcciones del espacio. Estos tres orbitales reciben el nombre  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ , según su orientación a lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$  o  $z$ . Los orbitales  $2p$  tienen una energía ligeramente superior a la de los orbitales  $2s$ , debido a que la localización media de los electrones en los orbitales  $2p$  se sitúa a una distancia más alejada del núcleo. Cada orbital  $p$  consta de dos lóbulos, uno a cada lado del núcleo, con un **plano nodal** en el núcleo. El plano nodal es una región (plana) del espacio que incluye el núcleo y tiene una densidad electrónica nula. Los tres orbitales  $2p$  únicamente difieren en sus orientaciones espaciales, por lo que tienen la misma energía. Los orbitales que tienen la misma cantidad de energía reciben el nombre de **orbitales degenerados**. La Figura 1.4 muestra las formas de los tres orbitales atómicos  $2p$  degenerados.



### ► Figura 1.3

Los orbitales  $2s$  tienen una pequeña región de densidad electrónica elevada próxima al núcleo, pero la mayor parte de la densidad electrónica está alejada del núcleo, más allá del nodo o región de densidad electrónica cero.





◀ **Figura 1.4**

Orbitales  $2p$ . Hay tres orbitales  $2p$ , orientados unos con respecto a los otros perpendicularmente. Se nombran según su orientación a lo largo del eje  $x$ ,  $y$  o  $z$ .

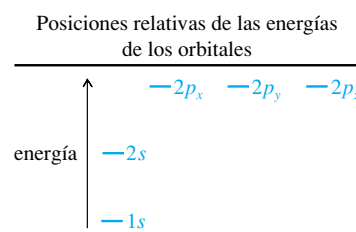
El *principio de exclusión de Pauli* dice que un orbital como máximo puede alojar dos electrones, de forma que sus espines estén apareados. La primera capa (un orbital  $1s$ ) puede alojar dos electrones. La segunda capa (un orbital  $2s$  y tres orbitales  $2p$ ) puede alojar ocho electrones y la tercera capa (un orbital  $3s$ , tres orbitales  $3p$  y cinco orbitales  $3d$ ) puede alojar 18 electrones.

## 1.2C Configuraciones electrónicas de los átomos

*Aufbau* significa «construir» en alemán, y el *principio de aufbau* explica cómo establecer la configuración electrónica de un átomo en su estado fundamental (el de mayor estabilidad). Se comienza con el orbital de energía más baja y se van llenando ordenadamente de menor a mayor energía hasta que se han colocado todos los electrones. La Tabla 1.1 muestra las configuraciones electrónicas en estado fundamental de todos los elementos que forman parte de los dos primeros periodos de la tabla periódica.

**TABLA 1.1** Configuraciones electrónicas de los elementos del primer y segundo periodo

Elemento	Configuración	Electrones de valencia
H	$1s^1$	1
He	$1s^2$	2
Li	$1s^2 2s^1$	1
Be	$1s^2 2s^2$	2
B	$1s^2 2s^2 2p_x^1$	3
C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	4
N	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	5
O	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	6
F	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	7
Ne	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	8



► **Figura 1.5**

Primeras tres filas de la tabla periódica. La organización de la tabla periódica se debe al alojamiento de los electrones en los orbitales por orden creciente de energía. Para estos elementos representativos, el número de la columna corresponde al número de electrones de valencia.

**El carbonato de litio, una sal de litio, es un antidepresivo que se utiliza para tratar el problema psiquiátrico conocido como manía. La manía está caracterizada por comportamientos tales como alteraciones del humor, sentimientos de grandeza, obsesiones y dificultad para dormir. No se sabe cómo actúa el carbonato de litio cuando estabiliza el humor de este tipo de pacientes.**

Detalle de la tabla periódica

IA							gases nobles (VIII)
H	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

En la Tabla 1.1 se ilustran dos conceptos adicionales. Los **electrones de valencia** son los electrones que se encuentran en la capa más externa. El carbono tiene cuatro electrones de valencia, el nitrógeno cinco y el oxígeno seis. El helio tiene dos electrones de valencia y el neón tiene ocho, lo que corresponde, respectivamente, a la primera capa de valencia y a la segunda capa de valencia llenas. En general (para los elementos representativos), la columna o número de grupo de la tabla periódica corresponde al número de electrones de valencia (Figura 1.5). El hidrógeno y el litio tienen un electrón de valencia y los dos se encuentran en la primera columna (grupo IA) de la tabla periódica. El carbono tiene cuatro electrones de valencia y está en el grupo IVA de la tabla periódica.

Observad en la Tabla 1.1 que los electrones de valencia tercero y cuarto del carbono no están apareados, ocupan orbitales separados. A pesar de que el principio de exclusión de Pauli dice que dos electrones pueden ocupar el mismo orbital, los electrones se repelen uno a otro, y el apareamiento requiere energía adicional. La **regla de Hund** afirma que cuando hay dos o más orbitales de la misma energía, los electrones preferentemente se alojan en orbitales *diferentes* antes que aparearse en un mismo orbital. El primer electrón  $2p$  (caso del boro) se coloca en un orbital  $2p$ , el segundo (caso del carbono) en un orbital diferente y el tercero (caso del nitrógeno) se coloca en el último orbital  $2p$ . El cuarto, quinto y sexto electrón  $2p$  se aparearán, respectivamente, con los tres primeros electrones.

**PROBLEMA 1.1**

Escriba las configuraciones electrónicas de los elementos de la tercera fila que se muestra en la tabla periódica parcial de la Figura 1.5

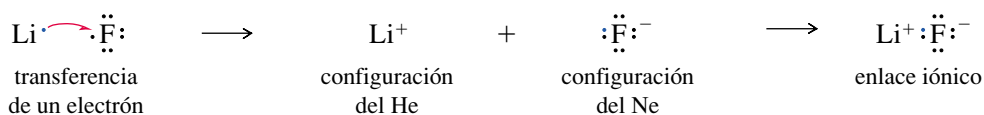
## 1.3

### La formación del enlace: la regla del octeto

En 1915, G. N. Lewis propuso varias teorías nuevas para describir cómo se enlazaban los átomos unos a otros para formar moléculas. Una de esas teorías afirma que una capa llena de electrones es especialmente estable y que *los átomos transfieren o comparten electrones para que de esa forma las capas se llenen de electrones*. Una capa llena de electrones tiene la configuración de un gas noble como el He, Ne o Ar. A este principio se le dio el nombre de la **regla del octeto** porque una capa llena implica ocho electrones de valencia para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica.

**1.3A Enlace iónico**

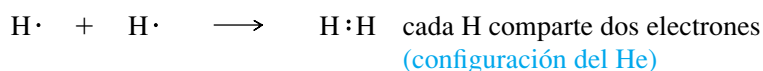
Hay dos formas en las que los átomos pueden interactuar para adquirir configuraciones de gas noble. Algunas veces los átomos adquieren configuraciones de gas noble transfiriendo electrones de un átomo a otro. Por ejemplo, el litio tiene un electrón más en su configuración que el helio, y el fluor tiene un electrón menos que la configuración del neón; el litio pierde fácilmente sus electrones de valencia y el fluor los gana fácilmente:



La transferencia de un electrón da a cada uno de los elementos la configuración de gas noble. Los iones resultantes tienen cargas opuestas y se atraen uno a otro formando un **enlace iónico**. El enlace iónico normalmente da lugar a la formación de grandes estructuras cristalinas en vez de moléculas individuales. El enlace iónico es muy frecuente en los compuestos inorgánicos, pero bastante inusual en los orgánicos.

### 1.3B Enlace covalente

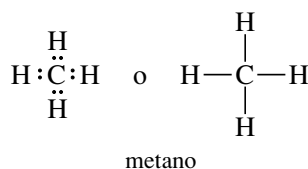
El **enlace covalente**, en el que se comparten electrones en lugar de transferirse, es la forma más habitual de enlace en los compuestos orgánicos. El hidrógeno, por ejemplo, necesita un segundo electrón para conseguir la configuración del gas noble helio. Si dos átomos de hidrógeno se unen y forman un enlace, «comparten» sus dos electrones y cada átomo tiene dos electrones en su capa de valencia.



El enlace covalente se estudiará con más detalle en el Capítulo 2.

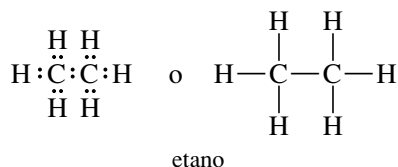
Una forma de simbolizar el enlace en una molécula covalente consiste en usar **estructuras de Lewis**. En una estructura de Lewis cada electrón de valencia se simboliza por un punto. Un par de electrones de enlace se simboliza por un par de puntos o por una línea (—). Se ha de intentar que todos los átomos tengan sus propias configuraciones de gas noble: dos electrones en el caso del hidrógeno y octetos para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica.

Considere, por ejemplo, la estructura de Lewis del metano ( $\text{CH}_4$ ):



El carbono contribuye con cuatro electrones de valencia y cada hidrógeno aporta uno, dando un total de ocho electrones. Todos estos ocho electrones rodean al carbono dando lugar a un octeto y cada átomo de hidrógeno comparte dos de los electrones.

La estructura de Lewis para el etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) es más compleja:



Una vez más, se han colocado los electrones de valencia (14) y se han distribuido de forma que cada átomo de carbono quede rodeado por ocho electrones y cada hidrógeno por dos. La única estructura posible para el etano es la que se ha mostrado anteriormente, con los dos átomos de carbono compartiendo un par de electrones y cada átomo de hidrógeno compartiendo dos con uno de los carbonos. La estructura del etano muestra las características más importantes del carbono (su habilidad para formar enlaces fuertes carbono-carbono).

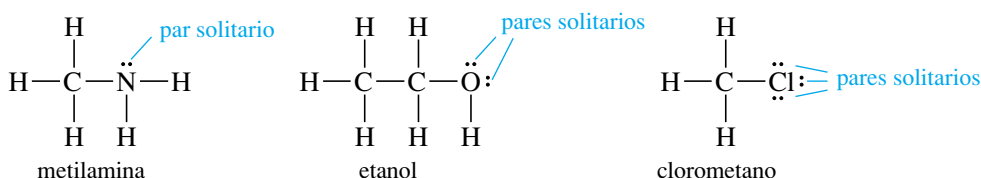
Los electrones de la capa de valencia que *no* son compartidos entre dos átomos reciben el nombre de **electrones no enlazantes**. Un par de electrones no enlazantes a menudo también es conocido como un **par solitario**. Los átomos de oxígeno, de nitrógeno y los halógenos (F, Cl, Br, I) normalmente tienen electrones no enlazantes en sus compuestos

## 1.4 Estructuras de Lewis

## SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Las estructuras de Lewis son la forma de representar los enlaces en química orgánica. Aprender a representarlas de forma rápida y correctamente será muy útil a lo largo de este curso.

estables. Estos pares solitarios de electrones no enlazantes ayudan a determinar la reactividad de sus compuestos. Las estructuras de Lewis siguientes muestran un par solitario de electrones en el átomo de nitrógeno de la metilamina y dos pares solitarios en el átomo de oxígeno del etanol. Los átomos de los halógenos normalmente tienen tres pares solitarios, como se muestra en la estructura del clorometano.



Una estructura de Lewis correcta debería mostrar los pares solitarios de electrones. Los químicos orgánicos a menudo dibujan estructuras de Lewis omitiendo la mayoría o todos los pares solitarios de electrones. Éstas no son estructuras correctas de Lewis porque uno se ha de imaginar el número de electrones no enlazantes.

### PROBLEMA 1.2

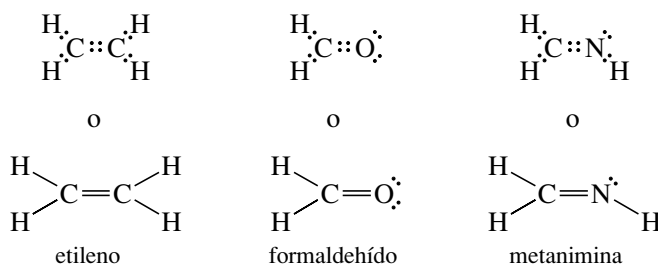
Dibuje las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos:

- |  |  |
|--|--|
| (a) amoníaco, $\text{NH}_3$                        | (b) agua, $\text{H}_2\text{O}$                               |
| (c) ión hidronio, $\text{H}_3\text{O}^+$           | (d) propano, $\text{C}_3\text{H}_8$                          |
| (e) etilamina, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | (f) dimetil éter, $\text{CH}_3\text{OCH}_3$                  |
| (g) fluoroetano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$  | (h) 2-propanol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ |
| (i) borano, $\text{BH}_3$                          | (j) trifluoruro de boro, $\text{BF}_3$                       |

Explique qué es inusual en el enlace de los compuestos (i) y (j).

## 1.5 Enlace múltiple

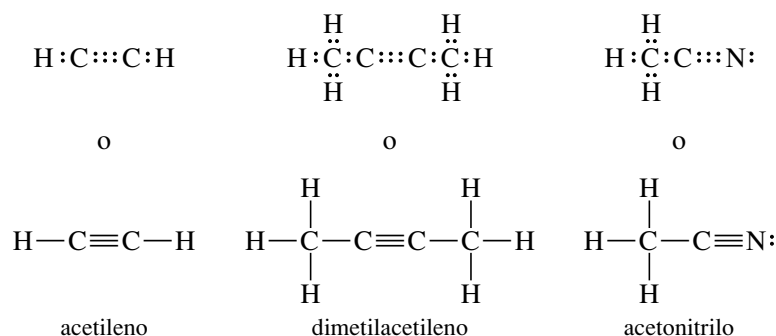
Al representar las estructuras de Lewis en la Sección 1.4, se pusieron un par de electrones entre cada dos átomos. La compartición de un par de electrones entre dos átomos se conoce como **enlace sencillo**. Muchas moléculas comparten con sus átomos adyacentes dos o incluso tres pares de electrones; cuando se comparten dos pares se da el nombre de **enlace doble** y cuando se comparten tres pares se da el nombre de **enlace triple**. El etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) es un compuesto orgánico con un doble enlace. Cuando se representan las estructuras de Lewis para el etileno, la única forma de conseguir que los dos átomos de carbono tengan octetos es mediante la compartición de dos pares de electrones. El ejemplo siguiente muestra compuestos orgánicos con dobles enlaces. En cada caso, se comparten cuatro electrones (dos pares) entre dos átomos para formar octetos. Una doble línea (=) simboliza el doble enlace.



El acetileno, cuando se combina con el oxígeno, arde con una llama intensa que tiene diversas aplicaciones. Se puede utilizar para soldar las piezas de un puente bajo el agua o para reparar las tuberías de un oleoducto en Siberia.

El acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) tiene un triple enlace. Su estructura de Lewis muestra los tres pares de electrones entre los dos átomos de carbono para que formen un octeto. Una línea triple ( $\equiv$ ) simboliza el triple enlace.





Todas estas estructuras de Lewis muestran que el carbono normalmente forma cuatro enlaces en compuestos orgánicos neutros. El nitrógeno generalmente forma tres enlaces y el oxígeno dos. El hidrógeno y los halógenos normalmente forman un enlace. El número de enlaces que normalmente puede formar un átomo se conoce como **valencia**. El carbono es tetravalente, el nitrógeno trivalente, el oxígeno divalente, y el hidrógeno y los halógenos monovalentes. Si se recuerda el número usual de enlaces de estos elementos, se podrán escribir estructuras orgánicas con mucha facilidad. Si una estructura se representa de forma que cada átomo tenga el número de enlaces que le corresponden, la estructura de Lewis será correcta.

### RESUMEN Modelos de enlace más frecuentes (sin carga)

	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}- \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{N}- \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{O}- \\ \cdot\cdot \end{array}$	$-\text{H}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{Cl}: \end{array}$
	carbono	nitrógeno	oxígeno	hidrógeno	halógenos
valencia:	4	3	2	1	1
pares solitarios:	0	1	2	0	3

### SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Estos «números de enlaces usuales» pueden ser sencillos o estar combinados en dobles y triples enlaces. Por ejemplo, los tres enlaces del nitrógeno podrían corresponder a tres enlaces sencillos, a un enlace sencillo y uno doble, o a un triple enlace ( $:\text{N}\equiv\text{N}:$ ). En los problemas hay que considerar todas las posibilidades.

### PROBLEMA 1.3

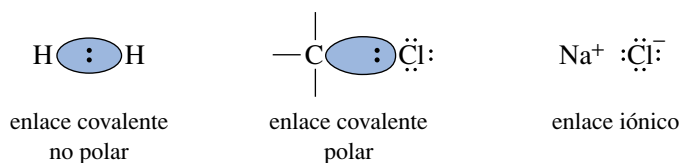
Escriba la estructura de Lewis para cada una de las siguientes fórmulas moleculares:

- |   |   |                            |
|---|---|----------------------------|
| (a) $\text{N}_2$                                | (b) $\text{HCN}$                              | (c) $\text{HONO}$          |
| (d) $\text{CO}_2$                               | (e) $\text{H}_2\text{CNH}$                    | (f) $\text{HCO}_2\text{H}$ |
| (g) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$             | (h) $\text{HNNH}$                             | (i) $\text{C}_3\text{H}_6$ |
| (j) $\text{C}_3\text{H}_4$ (dos dobles enlaces) | (k) $\text{C}_3\text{H}_4$ (un triple enlace) |                            |

### PROBLEMA 1.4

Rodee con un círculo los pares solitarios (pares de electrones no enlazantes) en las estructuras representadas en el Problema 1.3.

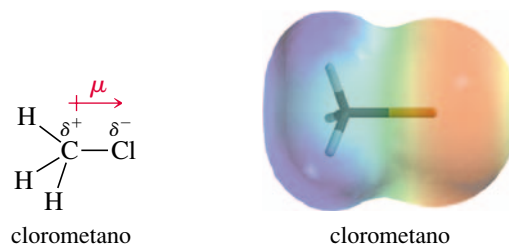
Un enlace cuyos electrones están igualmente compartidos por los dos átomos recibe el nombre de **enlace covalente no polar**. El enlace en la molécula de  $\text{H}_2$  y el enlace  $\text{C}-\text{C}$  en el etano son enlaces covalentes no polares. En la mayoría de enlaces entre dos elementos diferentes los electrones del enlace están atraídos de forma diferente por cada uno de los dos núcleos. Cuando la compartición del par de electrones del enlace no es igual para los dos átomos, a este enlace se le conoce como **enlace covalente polar**.



## 1.6 La electronegatividad y la polaridad de enlace

► **Figura 1.6**

El clorometano contiene un enlace polar carbono-cloro con una carga negativa parcial en el cloro y una carga positiva parcial en el carbono. El mapa de potencial electrostático muestra una región roja (rica en electrones) alrededor de la carga negativa parcial y una región azul (pobre en electrones) alrededor de la carga positiva parcial. El resto de colores indican valores intermedios de potencial electrostático.



Cuando el carbono se enlaza al cloro, por ejemplo, los electrones de enlace son atraídos más fuertemente hacia el átomo de cloro, por lo que el átomo de carbono adquirirá una pequeña carga positiva parcial y el átomo de cloro esa misma cantidad de carga pero de signo negativo. La Figura 1.6 muestra el enlace polar carbono-cloro del clorometano. Nosotros simbolizaremos la polaridad de enlace por una flecha que tenga como origen la carga positiva del enlace polar, y sobre este origen un signo positivo. La polaridad de un enlace se mide por su **momento dipolar** ( $\mu$ ), definido por el producto de la carga (separación de las cargas  $\delta^+$  y  $\delta^-$ ) y la longitud del enlace. El símbolo  $\delta^+$  significa «una pequeña cantidad de carga positiva» y el símbolo  $\delta^-$  «una pequeña cantidad de carga negativa».

La Figura 1.6 también muestra un **mapa de potencial electrostático (MPE)** para el clorometano, que usa colores para representar la distribución de la carga calculada en una molécula. El rojo indica regiones ricas en electrones y el azul regiones pobres en electrones. El naranja, amarillo y verde indican niveles intermedios de potencial electrostático. En el clorometano, la región roja muestra la carga negativa parcial del cloro y la región azul indica la carga positiva parcial de los átomos de carbono y de hidrógeno.

A menudo se usan las **electronegatividades** como guía para predecir si un determinado enlace será polar y la dirección del momento dipolar. La escala de electronegatividad de Pauling, la que comúnmente utilizan los químicos orgánicos, se basa en las propiedades del enlace y es muy útil para predecir la polaridad de los enlaces covalentes. Los elementos con electronegatividades más altas atraen con más fuerza a los electrones de enlace. No obstante, en un enlace entre dos átomos diferentes, el átomo con la electronegatividad más alta es el extremo negativo del dipolo. La Figura 1.7 muestra las electronegatividades de Pauling para algunos de los elementos importantes de los compuestos orgánicos.

Obsérvese que la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo en la tabla periódica. El nitrógeno, el oxígeno y los halógenos son más electronegativos que el carbono; el sodio, el litio y el magnesio son menos electronegativos. La electronegatividad del hidrógeno es parecida a la del carbono, por lo que el enlace C—H normalmente se considera no polar. La polaridad de los enlaces y de las moléculas se tratará con más detalle en la Sección 2.9.

**PROBLEMA 1.5**

Haga uso de las electronegatividades para predecir los momentos dipolares de los siguientes enlaces:

- (a) C—Cl      (b) C—O      (c) C—N      (d) C—S      (e) C—B  
(f) N—Cl      (g) N—O      (h) N—S      (i) N—B      (j) B—Cl

► **Figura 1.7**

Electronegatividades de algunos de los elementos que se encuentran en los compuestos orgánicos.

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

En los enlaces polares, las cargas parciales ( $\delta^+$  y  $\delta^-$ ) de los átomos del enlace son *reales*. Las **cargas formales** proporcionan un método de seguimiento de los electrones, pero pueden corresponder o no a cargas reales. En la mayoría de los casos, si la estructura de Lewis muestra que un átomo tiene una carga formal, quiere decir que tiene parte de esa carga. El concepto de carga formal ayuda a determinar qué átomos tienen mayor cantidad de carga en una molécula y ver que hay átomos cargados en moléculas que son neutras globalmente.

Para calcular las cargas formales, hay que contar cuántos electrones contribuyen a la carga de cada átomo y comparar ese número con el número de electrones de valencia que hay en el átomo neutro y aislado (dado por el número de grupo en la tabla periódica). Los electrones que contribuyen a la carga de un átomo son:

1. *Todos* sus electrones no compartidos (no enlazantes).
2. *La mitad* de los electrones (enlazantes) que comparte con otros átomos, o un electrón de cada par de enlace.

La carga formal de un átomo determinado puede ser calculada mediante la fórmula:

$$\text{carga formal (CF)} = [\text{número de grupo}] - [\text{electrones no enlazantes}] - \frac{1}{2} [\text{electrones compartidos}]$$

### PROBLEMA RESUELTO 1.1

Calcule la carga formal (CF) de cada átomo de las estructuras siguientes:

(a) Metano ( $\text{CH}_4$ )

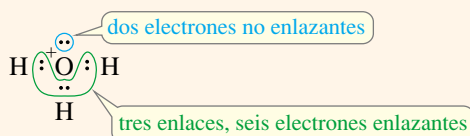


### SOLUCIÓN

Cada átomo de hidrógeno del metano tiene un par enlazante de electrones (dos electrones compartidos). La mitad de los dos electrones compartidos es un electrón de valencia y es lo que el hidrógeno necesita para ser neutro. Los átomos de hidrógeno con un enlace son neutros formalmente:  $\text{CF} = 1 - 0 - 1 = 0$ .

El átomo de carbono tiene cuatro pares de electrones enlazantes (ocho electrones). La mitad de los ocho electrones compartidos, esto es, cuatro electrones son los que el carbono (grupo IVA) necesita para ser neutro. El carbono es formalmente neutro cuando tiene cuatro enlaces:  $\text{CF} = 4 - 0 - \frac{1}{2}(8) = 0$ .

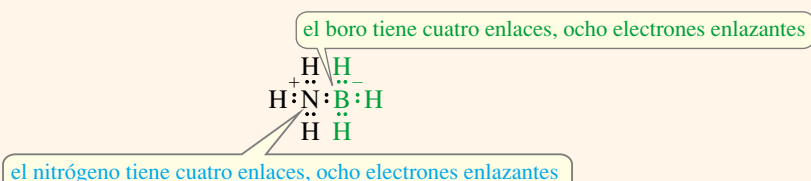
(b) Ión hidronio,  $\text{H}_3\text{O}^+$



### SOLUCIÓN

Cuando se representa la estructura de Lewis para este ión, se utilizan ocho electrones: seis del oxígeno y tres de los hidrógenos, menos uno porque el ión tiene una carga positiva. Cada hidrógeno tiene un enlace y es formalmente neutro. El oxígeno está rodeado por un octeto, con seis electrones enlazantes y dos electrones no enlazantes. La mitad de los electrones enlazantes más todos los electrones no enlazantes contribuyen a la carga:  $6/2 + 2 = 5$ ; pero el oxígeno (grupo VIA) necesita seis electrones de valencia para ser neutro, por este motivo, el átomo de oxígeno tiene una carga formal de  $+1$ :  $\text{CF} = 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$ .

(c)  $\text{H}_3\text{N} - \text{BH}_3$



## 1.7 Cargas formales

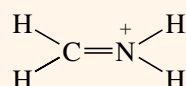
**SOLUCIÓN**

Éste es un compuesto neutro donde los átomos individuales están cargados formalmente. La estructura de Lewis muestra que tanto el nitrógeno como el boro tienen cuatro pares de electrones enlazantes. Los dos átomos, boro y nitrógeno, tienen  $8/2 = 4$  electrones que contribuyen a sus cargas. El nitrógeno (grupo V) necesita cinco electrones de valencia para ser neutro, por lo que su carga formal es +1. El boro (grupo III) sólo necesita tres electrones de valencia para ser neutro, por lo que su carga formal es -1.

$$\text{Nitrógeno: } CF = 5 - 0 - \frac{1}{2}(8) = +1$$

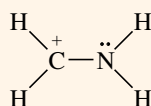
$$\text{Boro: } CF = 3 - 0 - \frac{1}{2}(8) = -1$$

(d)  $[\text{H}_2\text{CNH}_2]^+$

**SOLUCIÓN**

En esta estructura, tanto el carbono como el nitrógeno tienen cuatro pares de electrones enlazantes. Con cuatro enlaces, el carbono es formalmente neutro; no obstante, el nitrógeno es del grupo V, por lo que su carga positiva formal es:  $CF = 5 - 0 - 4 = +1$ .

Este compuesto también podría ser representado con la siguiente estructura de Lewis:



En esta estructura, el átomo de carbono tiene tres enlaces con seis electrones enlazantes que, si se dividen entre dos,  $6/2 = 3$ , se observa que el carbono tiene un electrón menos de los cuatro que necesita para ser neutro formalmente:  $CF = 4 - 0 - \frac{1}{2}(6) = +1$ .

El nitrógeno tiene seis electrones enlazantes y dos electrones no enlazantes. Si se hace el cálculo  $6/2 + 2 = 5$ , se observa que el nitrógeno es neutro en esta segunda estructura:

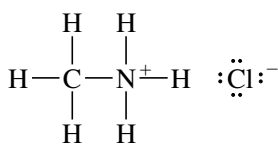
$$CF = 5 - 2 - \frac{1}{2}(6) = 0$$

El significado de estas dos estructuras de Lewis se discute en la Sección 1.9.

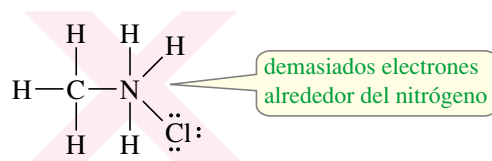
La mayoría de los compuestos orgánicos sólo contienen un número pequeño de elementos bastante comunes, normalmente con el octeto de electrones completo. La tabla resumen de la página siguiente indica la naturaleza de los enlaces más habituales, utilizando líneas para representar los pares de electrones enlazantes. Utilice estas reglas de cálculo de las cargas formales para comprobar las cargas que se dan en las estructuras. Si las estructuras se entienden bien, será fácil representar los compuestos orgánicos y sus iones de forma rápida y correcta.

## 1.8 Estructuras iónicas

Algunos compuestos orgánicos contienen enlaces iónicos. Por ejemplo, la estructura del cloruro de metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ) no se puede representar si solamente se utilizan enlaces covalentes; esto requeriría que el nitrógeno tuviese cinco enlaces, lo que implicaría diez electrones en la capa de valencia. La estructura correcta contiene un ión cloruro enlazado iónicamente al resto de la estructura.



cloruro de metilamonio



no se puede representar mediante enlaces covalentes

## RESUMEN

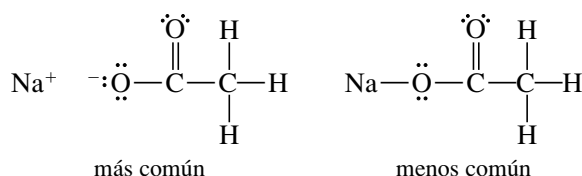
## Modelos de enlace más frecuentes en los compuestos e iones orgánicos

Átomo	Electrones de valencia	Cargado positivamente	Neutro	Cargado negativamente
B	3		(no octeto) $\begin{array}{c} \text{—B—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{—B—} \\   \end{array}$
C	4	$\begin{array}{c} + \\ \text{—C—} \\   \end{array}$ (no octeto)	$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—C—} \\   \end{array}$
N	5	$\begin{array}{c}   \\ \text{—N}^+ \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—N—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—N—} \\   \end{array}$
O	6	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O}^+ \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—O—} \\   \end{array}$
halógeno	7	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—Cl}^+ \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{—Cl:} \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{:Cl:}^- \end{array}$

SUGERENCIA  
PARA RESOLVER PROBLEMAS

Esta tabla es muy importante. Haz un número de problemas suficientes como para familiarizarte con estos modelos de enlace, tal que puedas saber cuándo otros modelos son incorrectos o bien inusuales.

Algunas moléculas se pueden representar tanto en forma covalente como iónica. Por ejemplo, el acetato de sodio ( $\text{NaOCOCH}_3$ ) se puede representar tanto con un enlace covalente como con un enlace iónico entre el sodio y el oxígeno. Como el sodio normalmente forma enlaces iónicos con el oxígeno ( $\text{NaOH}$ ), la estructura con enlace iónico es la que se prefiere. En general, los enlaces entre átomos con gran diferencia de electronegatividad (2 o más) normalmente se representan como compuestos iónicos.



## PROBLEMA 1.6

Dibuje las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos e iones, diciendo cuál es su carga formal apropiada:

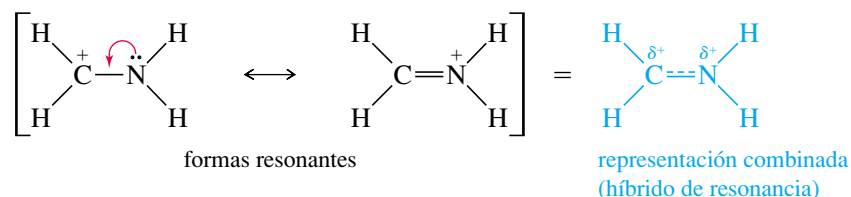
- |   |                                 |
|---|---------------------------------|
| (a) $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$          | (b) $\text{NH}_4\text{Cl}$      |
| (c) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ | (d) $\text{NaOCH}_3$            |
| (e) $^+\text{CH}_3$                       | (f) $^-\text{CH}_3$             |
| (g) $\text{NaBH}_4$                       | (h) $\text{NaBH}_3\text{CN}$    |
| (i) $(\text{CH}_3)_2\text{O—BF}_3$        | (j) $[\text{HONH}_3]^+$         |
| (k) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$           | (l) $[\text{H}_2\text{C=OH}]^+$ |

## 1.9A Híbridos de resonancia

Algunas de las estructuras de los compuestos no es adecuado representarlas mediante una sola estructura de Lewis. Cuando son posibles dos o más estructuras de enlace de valencia, que difieren sólo en la colocación de los electrones, la molécula suele mostrar características de las dos estructuras. A estas estructuras diferentes se las conoce como **estructuras de resonancia** o **formas resonantes**, ya que no son compuestos diferentes, sino formas diferentes de representar el mismo compuesto. La molécula real se dice que corresponde a un **híbrido de resonancia** de sus formas resonantes. En el Problema resuelto 1.1(d) se mostró cómo el ión  $[\text{H}_2\text{CNH}_2]^+$  se podía representar por cualquiera de las siguientes formas de resonancia:

1.9  
Resonancia

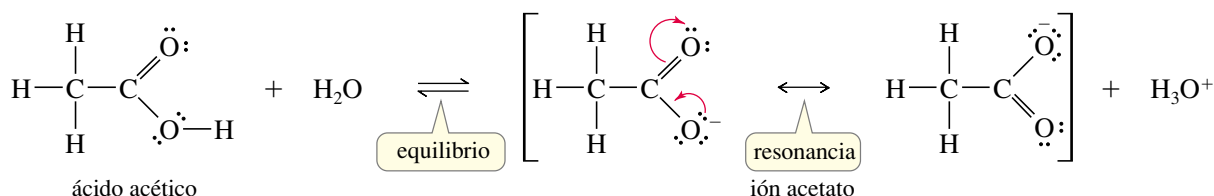




La estructura real de este ión es un híbrido de resonancia de las dos estructuras. En la molécula real, la carga positiva está **deslocalizada** (extendida) entre el átomo de carbono y el de nitrógeno. En la forma resonante de la izquierda, la carga positiva está en el carbono, pero el carbono no tiene un octeto. Los electrones no enlazantes del nitrógeno se pueden mover por el enlace (tal como indica la flecha roja) dando una segunda estructura con un doble enlace entre el nitrógeno que tiene carga positiva y el carbono que posee un octeto. La representación combinada de las dos formas de resonancia en una sola representación da lugar a una carga compartida entre el nitrógeno y el carbono.

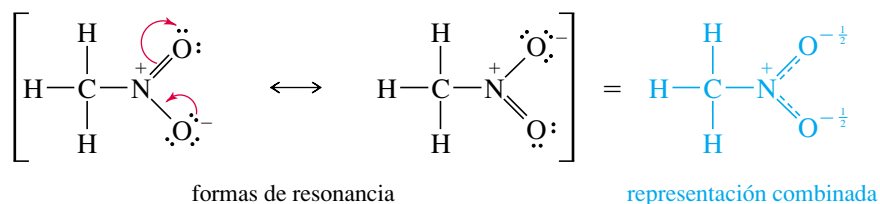
El extender la carga positiva sobre dos átomos hace que el ión sea más estable que en el caso de que la carga positiva estuviera localizada solamente sobre el carbono o sobre el nitrógeno. Se dice que este catión está **estabilizado por resonancia**. La resonancia es más importante cuando permite que una carga esté deslocalizada entre dos o más átomos, como en el ejemplo mencionado.

La estabilización por resonancia desempeña un papel crucial en la química orgánica, especialmente en la química de compuestos que tienen dobles enlaces. Se usará frecuentemente el concepto de resonancia a lo largo de este curso. Por ejemplo, la acidez del ácido acético (véase abajo) se incrementa por efecto de la resonancia. Cuando el ácido acético pierde un protón, el ión acetato resultante tiene una carga negativa deslocalizada sobre los dos átomos de oxígeno. Cada átomo de oxígeno posee la mitad de la carga negativa y su deslocalización estabiliza el ión. Cada uno de los enlaces carbono-oxígeno es intermedio entre un enlace doble y un enlace sencillo, por lo que se dice que su *orden de enlace* es de  $1\frac{1}{2}$ .



Se usará una sola flecha con doble punta entre las formas de resonancia (a menudo puestas entre corchetes) para indicar que la estructura real es un híbrido de las estructuras de Lewis representadas. Por otra parte, un equilibrio se representará por dos flechas con sentidos opuestos.

Algunas moléculas sin carga también tienen estructuras de resonancia estabilizadas con la misma carga formal positiva y negativa. Se pueden representar dos estructuras de Lewis para el nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), pero las dos estructuras tienen una carga positiva formal en el nitrógeno y una carga negativa en uno de los oxígenos. Por tanto, el nitrometano tiene una carga positiva en el átomo de nitrógeno y una carga negativa extendida por igual sobre los dos átomos de oxígeno. Los enlaces N—O están entre un enlace sencillo y uno doble, tal como se indica en la representación combinada siguiente:

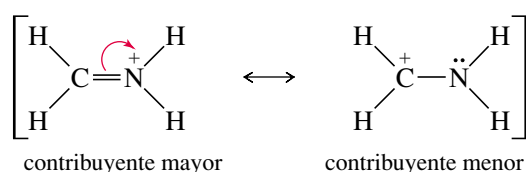


Recuerde que las formas de resonancia individuales no existen como especies químicas independientes. La molécula no «resuena» entre esas estructuras, es un híbrido con

características de ambas estructuras. Una analogía sería una mula, que es un híbrido de un caballo y un burro. La mula no «resuena» entre parecerse a un caballo o a un burro; simplemente es una mula, con el amplio dorso de un caballo y las grandes orejas de un burro.

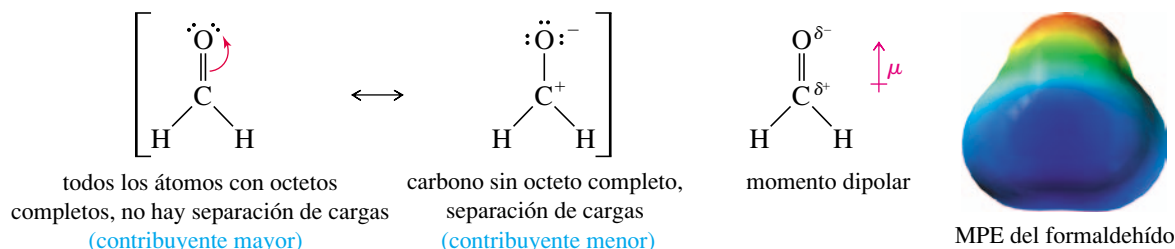
### 1.9B Contribución mayor o menor de las formas resonantes al híbrido de resonancia

Dos o más estructuras de Lewis correctas para un mismo compuesto pueden o no representar distribuciones de electrones de igual energía. A pesar de que formas de resonancia separadas no existen, se pueden estimar sus energías relativas como si existieran. La mayoría de las formas de resonancia estables son representaciones más cercanas de la molécula real que las menos estables. Las dos formas de resonancia del apartado anterior, para el ión acetato, tienen enlaces similares e idéntica energía. Lo mismo se puede decir para las dos formas de resonancia del nitrometano. Las formas de resonancia siguientes, por el contrario, tienen enlaces diferentes.



Las estructuras anteriores no tienen la misma energía estimada. La primera estructura tiene la carga positiva en el nitrógeno. La segunda tiene la carga positiva en el carbono, y el átomo de carbono no posee un octeto completo. La primera estructura es más estable ya que tiene un enlace adicional y todos los átomos tienen octetos completos. Muchos iones estables tienen una carga positiva en el átomo de nitrógeno con cuatro enlaces (*véase* la tabla resumen de la página 13). A la forma de resonancia más estable se la conoce como la **contribuyente mayor** y a la forma menos estable como la **contribuyente menor**. La estructura del compuesto real se parece más al contribuyente mayor que al contribuyente menor.

Muchas moléculas orgánicas tienen contribuyentes de resonancia mayor y menor. El formaldehído ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) se puede representar con una carga negativa en el oxígeno, equilibrada por una carga positiva en el carbono. Esta forma de resonancia polar tiene mayor energía estimada que la estructura con doble enlace, porque tiene separación de cargas, menos enlaces y un átomo de carbono cargado positivamente con un octeto incompleto. La estructura con cargas separadas es solamente un contribuyente menor, pero ayuda a explicar por qué el enlace  $\text{C}=\text{O}$  del formaldehído es muy polar, con una carga positiva parcial en el carbono y una carga negativa parcial en el oxígeno. El mapa de potencial electrostático (MPE) también muestra una región rica en electrones (rojo) alrededor del oxígeno y una región pobre en electrones (azul) alrededor del carbono en el formaldehído.



Cuando se representan las formas de resonancia, se intenta dibujar estructuras que sean lo más bajas posible en energía. Las mejores candidatas son las que tienen un número máximo de octetos y el máximo número de enlaces. Además, las estructuras tienen que tener la mínima cantidad de separación de cargas.

*Sólo los electrones pueden estar deslocalizados.* Al contrario que los electrones, los núcleos no pueden estar deslocalizados, deben permanecer en el mismo lugar, con las mismas distancias de enlace y los mismos ángulos en todos los contribuyentes a la resonancia. Las reglas generales siguientes serán útiles para representar estructuras de resonancias.

## SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Para comparar las formas de resonancia se pueden utilizar los siguientes criterios, comenzando por el más importante:

1. Tantos octetos como sea posible.
2. Tantos enlaces como sea posible.
3. Si hay carga negativa se coloca en los átomos electronegativos.
4. La menor separación de cargas posible.

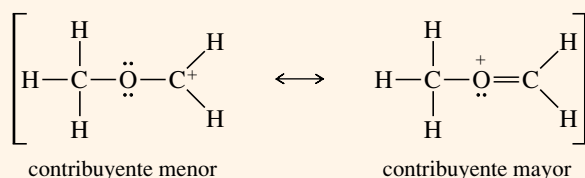
1. Todas las estructuras de resonancia deben ser estructuras de Lewis válidas para el compuesto.
2. Sólo se puede cambiar la posición de los electrones de una estructura a otra (los electrones de los dobles enlaces y pares solitarios son los que se cambian con más frecuencia). El núcleo no se puede cambiar de posición y los ángulos de enlace han de ser los mismos.
3. El número de electrones desapareados (si hay alguno) debe permanecer igual. La mayoría de los compuestos estables no tienen electrones desapareados y todos los electrones deben permanecer apareados en todas las estructuras de resonancia.
4. El contribuyente mayor a la resonancia es el que tiene menor energía.  
Los buenos contribuyentes generalmente tienen todos los octetos satisfechos, con el máximo número de enlaces covalentes que sea posible y con una separación de cargas lo menor posible. Las cargas negativas son más estables en los átomos más electronegativos.
5. La estabilización por resonancia es más importante cuando sirve para deslocalizar una carga entre dos o más átomos.

### PROBLEMA RESUELTO 1.2

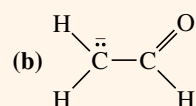
Para cada uno de los siguientes compuestos, represente las formas de resonancia importantes. Indique qué estructuras tienen contribuyentes mayores y menores, o si tienen la misma energía.

(a)  $[\text{CH}_3\text{OCH}_2]^+$

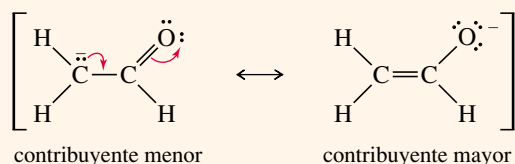
#### SOLUCIÓN



La primera estructura (menor) tiene un átomo de carbono con sólo seis electrones a su alrededor. La segunda estructura (mayor) tiene octetos en todos los átomos y un enlace adicional.



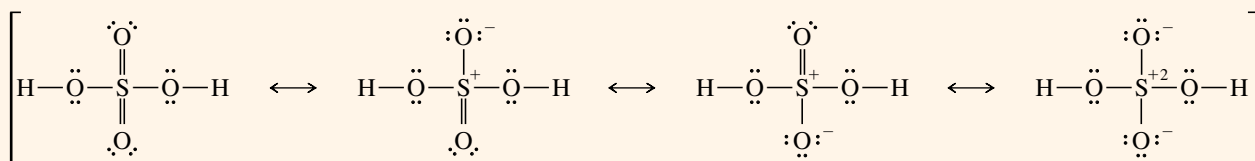
#### SOLUCIÓN



Las dos estructuras tienen octetos en el átomo de oxígeno y en el de carbono, y tienen el mismo número de enlaces. La primera estructura tiene la carga negativa en el carbono y la segunda la tiene en el oxígeno. El oxígeno es más electronegativo que el carbono, por lo tanto, la segunda estructura es el contribuyente mayor.

(c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

#### SOLUCIÓN



La primera estructura, con más enlaces y menor separación de carga, es posible porque el azufre es un elemento de la tercera fila de la tabla periódica con orbitales *d* accesibles, lo que le da la posibilidad de expandir aparentemente su octeto. Por ejemplo, el  $\text{SF}_6$  es un compuesto estable con 12 electrones alrededor del azufre. Sin embargo, algunos cálculos teóricos sugieren que la última estructura representada, con octetos en todos los átomos, podría ser la contribuyente mayor a la resonancia. No se puede predecir siempre el contribuyente mayor de un híbrido de resonancia.

**PROBLEMA 1.7**

Represente las formas de resonancia importantes de las siguientes moléculas e iones:

- (a)  $\text{CO}_3^{2-}$  (b)  $\text{NO}_3^-$  (c)  $\text{NO}_2^-$  (d)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$   
 (e)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$  (f)  $\text{SO}_4^{2-}$  (g)  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_2]^+$

**PROBLEMA 1.8**

Para cada uno de los siguientes compuestos, represente las formas de resonancia importantes. Indique qué estructuras son las contribuyentes mayores y menores a la resonancia, o si tienen la misma energía.

- (a)  $[\text{H}_2\text{CNO}_2]^-$  (b)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NO}_2$  (c)  $[\text{H}_2\text{COH}]^+$   
 (d)  $\text{H}_2\text{CNN}$  (e)  $[\text{H}_2\text{CCN}]^-$  (f)  $\text{H}_2\text{N}-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$   
 (g)  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{-}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  (h)  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

**SUGERENCIA****PARA RESOLVER PROBLEMAS**

Cuando se representan formas de resonancia para iones, observe cómo se puede deslocalizar la carga entre varios átomos. Intente colocar una carga negativa sobre elementos electronegativos como el oxígeno y el nitrógeno. Intente, así mismo, colocar una carga positiva sobre todos los carbonos que sea posible, pero especialmente sobre los átomos que puedan alojar la carga positiva y tener un octeto completo; por ejemplo, el oxígeno (con tres enlaces) o el nitrógeno (con cuatro enlaces).

Los químicos orgánicos utilizan varias clases de fórmulas para representar los compuestos orgánicos. Algunas de estas fórmulas incluyen una notación específica que requiere una explicación. Las **fórmulas estructurales** indican qué átomos están enlazados a otros. Hay dos tipos de fórmulas estructurales: las estructuras de Lewis completas y las fórmulas estructurales condensadas. Además, hay varias formas de representar fórmulas estructurales condensadas. Según se ha visto, una estructura de Lewis simboliza un par de electrones enlazantes como un par de puntos o como una línea (—). Los pares solitarios de electrones se muestran como pares de puntos.

**1.10****Fórmulas estructurales****1.10A Fórmulas estructurales condensadas**

Las **fórmulas estructurales condensadas** (Tabla 1.2) se representan sin mostrar todos los enlaces individuales. En una estructura condensada, cada átomo central se representa junto a los átomos a los que está enlazado. Los átomos enlazados a un átomo central a menudo se escriben a continuación del átomo central ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$  en lugar de  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ) incluso aunque no sea el orden del verdadero enlace. En muchos casos, si hay dos o más grupos idénticos, se puede utilizar un paréntesis y un subíndice para representar a todos estos grupos. Los electrones no enlazantes raramente se representan en las fórmulas estructurales condensadas.

**TABLA 1.2** Ejemplos de fórmulas estructurales condensadas

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
etano	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_3$
isobutano	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}- & \text{C}-\text{H} \\   & &   \\ \text{H} & & \text{H} \\ &   & \\ & \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ &   & \\ & \text{H} & \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
n-hexano	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   &   &   \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\   &   &   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

(continúa en la página siguiente)

**TABLA 1.2** (continuación)

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
dietil éter	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \\  &   &   & &   &   & \\  \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \ddot{\text{O}} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\  &   &   & &   &   & \\  & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} &   \end{array}  $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ o $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
etanol	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H} & \text{H} & & & & \\  &   &   & & & & \\  \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \ddot{\text{O}} & - \text{H} \\  &   &   & & & & \\  & \text{H} & \text{H} & & & &   \end{array}  $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
alcohol isopropílico	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H} & & \ddot{\text{O}} & - \text{H} & \text{H} & \\  &   & &   & &   & \\  \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - & \text{C} & - \text{H} \\  &   &   & &   & \\  & \text{H} & \text{H} & & \text{H} &   \end{array}  $	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
dimetilamina	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H} & & & \text{H} & & \\  &   & & &   & & \\  \text{H} & - \text{C} & - \ddot{\text{N}} & - & \text{C} & - \text{H} \\  &   & & &   & \\  & \text{H} & & & \text{H} &   \end{array}  $	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

Cuando se escribe una fórmula estructural condensada para un compuesto que contiene enlaces dobles o triples, los enlaces múltiples con frecuencia se representan igual que en las estructuras de Lewis. La Tabla 1.3 muestra ejemplos de fórmulas estructurales condensadas que contienen enlaces múltiples. Observe que el grupo  $-\text{CHO}$  de un aldehído y el grupo  $-\text{COOH}$  de un ácido carboxílico se enlazan de forma diferente a como sugiere la notación condensada.

Como se puede observar en las Tablas 1.2 y 1.3, la diferencia entre una fórmula estructural de Lewis completa y una fórmula estructural condensada puede ser confusa. Los químicos con frecuencia representan las fórmulas con algunas partes condensadas y otras

**TABLA 1.3** Fórmulas estructurales condensadas para dobles y triples enlaces

Compuesto	Estructura de Lewis	Fórmula estructural condensada
2-buteno	$  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & & \\  &   &   & &   & & \\  \text{H} & - \text{C} & - \text{C} = \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\  &   & &   &   & \\  & \text{H} & & \text{H} & \text{H} &   \end{array}  $	$\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$ o $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
acetonitrilo	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{N} : \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	$\text{CH}_3\text{CN}$ o $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$
acetaldehído	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \\    \quad    \\  \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	$\text{CH}_3\text{CHO}$ o $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}}\text{H}$
acetona	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \quad \text{H} \\    \quad    \quad   \\  \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ o $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}}\text{CH}_3$
ácido acético	$  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \\    \quad    \\  \text{H} - \text{C} - \text{C} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	$\text{CH}_3\text{COOH}$ o $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}}-\text{OH}$ o $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$



completamente desarrolladas. El estudiante debería trabajar con las diferentes formas de representar las fórmulas para entender su significado.

### PROBLEMA 1.9

Represente las estructuras de Lewis completas para las siguientes fórmulas estructurales condensadas:

- (a)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (b)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$  (c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCHCH}_2$   
 (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  (e)  $\text{CH}_3\text{COCN}$  (f)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$  (g)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CO}$

### 1.10B Fórmulas lineoangulares

Otra forma de representar las estructuras orgánicas es la **fórmula lineoangular**, algunas veces llamada **estructura esquelética** o de barras. Las fórmulas lineoangulares con frecuencia se usan en los compuestos cíclicos y muy ocasionalmente en los lineales. En una fórmula lineoangular, los enlaces están representados por líneas y los átomos de carbono vienen dados por los vértices o puntos de encuentro de dos líneas, o el punto del principio o final de la línea en el caso de los extremos. Los átomos de nitrógeno, de oxígeno y los halógenos se escriben con su símbolo, pero los átomos de hidrógeno frecuentemente no se simbolizan a no ser que vayan unidos a elementos que se han simbolizado. Se supone que cada átomo de carbono tiene los suficientes átomos de hidrógeno para que el total de sus enlaces sea cuatro. Los electrones no enlazantes raramente se representan. La Tabla 1.4 muestra algunos ejemplos de estas representaciones lineoangulares.

**TABLA 1.4** Ejemplos de representaciones lineoangulares

Compuesto	Estructura condensada	Fórmula lineoangular
hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	
2-hexeno	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
3-hexanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
2-ciclohexenona		
2-metilciclohexanol		
ácido nicotínico (vitamina, también llamada niacina)		

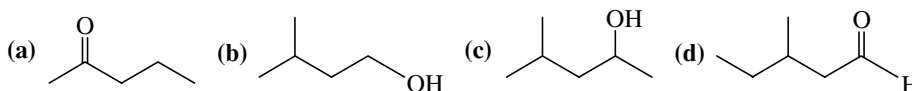
### PROBLEMA 1.10

Escriba la estructura de Lewis correspondiente a las siguientes estructuras lineoangulares:

- (a)
- (b)
- (c)
- (d)
- (e)
- (f)
- (g)
- (h)

**PROBLEMA 1.11**

Represente las fórmulas estructurales condensadas correspondientes a las siguientes estructuras lineoangulares:



## 1.11

### Fórmulas moleculares y fórmulas empíricas

Antes de poder escribir las posibles fórmulas estructurales de un compuesto, se necesita saber su fórmula molecular. La **fórmula molecular** simplemente informa del número de átomos de cada elemento que hay en una molécula de un compuesto. Por ejemplo, la fórmula molecular del 1-butanol es  $C_4H_{10}O$ .



1-butanol, fórmula molecular  $C_4H_{10}O$

**Cálculo de la fórmula empírica** Las fórmulas moleculares se pueden determinar mediante un proceso que consta de dos pasos. El primer paso es la determinación de la **fórmula empírica**, o relación relativa entre los elementos presentes en la molécula. Suponga, por ejemplo, que en un compuesto desconocido, por análisis elemental cuantitativo, se encontró que contenía un 40.00% de carbono y un 6.67% de hidrógeno. La masa restante, 53.33%, se supone que era oxígeno. Para pasar esos números a una fórmula empírica, se puede seguir un procedimiento simple:

1. Suponga que la muestra contiene 100 g, por lo que los valores porcentuales dan el número de gramos de cada elemento. Dividiendo el número de gramos de cada elemento por la masa atómica se obtiene el número de moles de ese átomo en los 100 g de muestra.
2. Divida cada uno de los números de moles obtenidos en el paso anterior por el número más pequeño y redondee a la cifra entera más próxima. Este paso ha de conducir a la relación existente, expresada en números enteros, entre los elementos de la molécula.

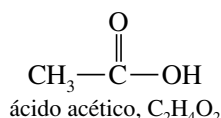
Para el compuesto desconocido, con los datos anteriores y siguiendo los pasos indicados, se obtendrían los siguientes resultados:

$$\begin{array}{lcl} \frac{40.0 \text{ g C}}{12.0 \text{ g/mol}} = 3.33 \text{ mol C;} & \frac{3.33 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} = 1 \\ \frac{6.67 \text{ g H}}{1.01 \text{ g/mol}} = 6.60 \text{ mol H;} & \frac{6.60 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} = 1.98 \approx 2 \\ \frac{53.3 \text{ g O}}{16.0 \text{ g/mol}} = 3.33 \text{ mol O;} & \frac{3.33 \text{ mol}}{3.33 \text{ mol}} = 1 \end{array}$$

En el primer cálculo se divide el número de gramos de carbono por 12, el número de gramos de hidrógeno por 1 y el número de gramos de oxígeno por 16. Se comparan los resultados dividiendo todos los valores obtenidos por el número más pequeño, 3.33. El resultado final da una relación de un átomo de carbono por dos de hidrógeno y uno de oxígeno. Este resultado nos dice que la fórmula empírica es  $C_1H_2O_1$  o  $CH_2O$ , que muestra solamente la relación de los elementos. La fórmula molecular puede ser un múltiplo cualquiera de la fórmula empírica, porque cualquier múltiplo también tiene la misma relación numérica entre los átomos de sus elementos. Fórmulas moleculares posibles son  $CH_2O$ ,  $C_2H_4O_2$ ,  $C_3H_6O_3$ ,  $C_4H_8O_4$ , etc.

**Cálculo de la fórmula molecular** ¿Cómo se sabe cuál es la fórmula molecular correcta? Se puede elegir el verdadero múltiplo de la fórmula empírica cuando se conoce la masa molecular. Las masas moleculares de una sustancia se pueden determinar por métodos como el *descenso crioscópico* o el *aumento ebulloscópico* de un disolvente cuando contiene la sustancia desconocida a una concentración molar. Si el compuesto es volátil, se puede convertir en gas y utilizar su volumen para determinar el número de moles por la *ley de los gases ideales*. En la actualidad existen métodos entre los que se incluye la *espectrometría de masas*, que será tratada en el Capítulo 11.

Para el ejemplo anterior (fórmula empírica:  $\text{CH}_2\text{O}$ ) supondremos que la masa molecular es aproximadamente 60. La masa de una unidad de  $\text{CH}_2\text{O}$  es 30, por lo que el compuesto contendrá el doble número de átomos. La fórmula molecular será  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Este compuesto podría ser el ácido acético.



En los Capítulos 12, 13 y 15 se usarán técnicas espectroscópicas para determinar la estructura completa de un compuesto una vez que se conozca su fórmula molecular.

### PROBLEMA 1.12

Escriba la fórmula empírica y la fórmula molecular a partir de los análisis elementales siguientes. En cada caso, proponga al menos una estructura que corresponda a la fórmula molecular.

	C	H	N	Cl	PM(*)
(a)	40.0%	6.67%	0	0	90
(b)	32.0%	6.67%	18.7%	0	75
(c)	37.2%	7.75%	0	55.0%	64
(d)	38.4%	4.80%	0	56.8%	125

(\*) Peso molecular.

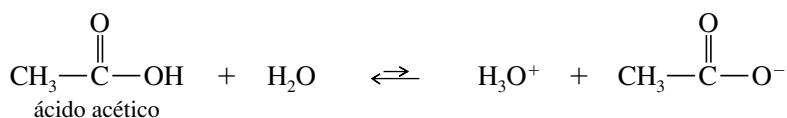
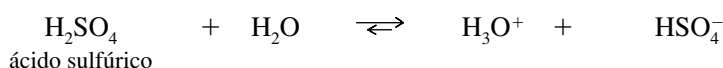
### SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Si un análisis elemental no suma el 100%, el porcentaje que falta se supone que es de oxígeno.

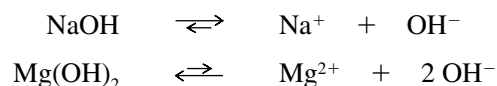
Las propiedades y la reactividad de los ácidos y de las bases son fundamentales para el estudio de la química orgánica. Hay que saber exactamente qué quieren decir los términos **ácido** y **base**. La mayoría de la gente estaría de acuerdo en que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un ácido y el  $\text{NaOH}$  una base. ¿El  $\text{BF}_3$  es un ácido o es una base? ¿El etileno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) es un ácido o una base? Para responder a estas preguntas se necesitan entender las tres definiciones diferentes de los ácidos y de las bases: la definición de Arrhenius, la de Brønsted-Lowry y la de Lewis.

La primera clasificación de los compuestos ácidos se hizo basándose en su sabor agrio. Los términos latinos *acidus* (agrio) y *acetum* (vinagre) dieron lugar a los términos actuales de *ácido* y *ácido acético*. Los compuestos alcalinos (bases) eran sustancias que neutralizaban a los ácidos, tales como la caliza y las cenizas de las plantas (en árabe, *al kalai*).

La *teoría de Arrhenius* se desarrolló al final del siglo diecinueve y definía los ácidos como sustancias que se disocian en el agua para formar iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Se asumió que los ácidos más fuertes, tales como el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), se disociaban mucho más que los ácidos débiles, tales como el ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).



Según la definición de Arrhenius, las bases son sustancias que se disocian en solución acuosa para formar iones hidroxilo. Por otra parte se consideró que las bases fuertes, tales como el  $\text{NaOH}$ , se disociaban más que las débiles o que aquellas que se disuelven moderadamente, como el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .



La acidez o basicidad de una solución acuosa (agua) de una sustancia se mide por la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en dicha disolución. Este valor también permite conocer implícitamente la concentración de  $\text{OH}^-$ , ya que estas dos concentraciones están relacionadas entre sí por la constante de ionización del agua:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 24^\circ\text{C})$$

## 1.12 Ácidos y bases de Arrhenius

En las soluciones neutras la concentración de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  y de  $[\text{OH}^-]$  son iguales,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \text{ en una solución neutra}$$

Las soluciones ácidas y básicas poseen un exceso de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  o de  $[\text{OH}^-]$ , respectivamente.

$$\text{ácidas: } [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \text{ y } [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{básicas: } [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} \text{ y } [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M}$$

Como estas concentraciones pueden abarcar un amplio rango de valores, la acidez o basicidad de una solución normalmente se mide en escala logarítmica. El **pH** se define como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Una solución neutra tiene un pH de 7, una solución ácida tiene un pH menor que 7 y una solución básica tiene un pH mayor que 7.

### PROBLEMA 1.13

Calcule el pH de las siguientes soluciones:

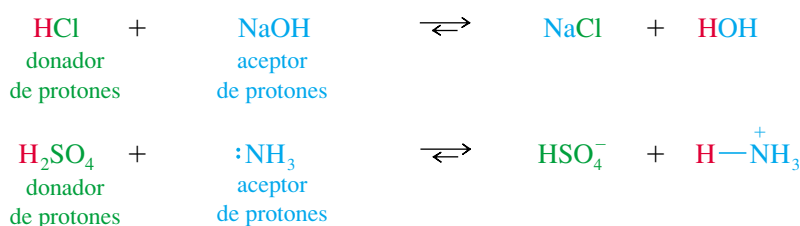
- (a) 5.00 g de HBr en 100 mL de solución acuosa.
- (b) 1.50 g de NaOH en 50 mL de solución acuosa.

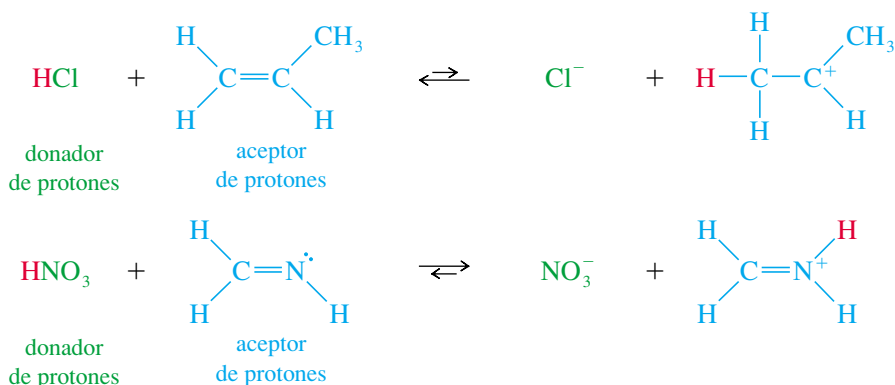
La definición de Arrhenius fue una contribución importante para poder entender muchos ácidos y muchas bases, pero no explica por qué un compuesto como el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) neutraliza los ácidos, a pesar de no tener un ión hidróxido en su fórmula molecular. En la Sección 1.13 se explica una teoría más versátil de ácidos y bases que incluye al amoníaco y a una variedad más amplia de ácidos y bases orgánicos.

## 1.13 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

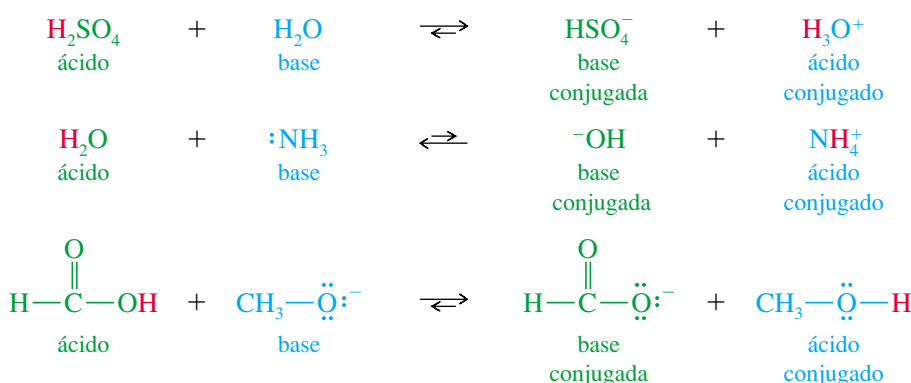
En 1923, Brønsted y Lowry definieron los ácidos y las bases teniendo en cuenta su capacidad de liberar o captar protones, respectivamente. Un **ácido de Brønsted-Lowry** es cualquier especie que puede donar un protón, y una **base de Brønsted-Lowry** es cualquier especie que puede aceptar un protón. Estas definiciones también incluyen todos los ácidos y bases de Arrhenius, ya que los compuestos que se disocian para dar  $\text{H}_3\text{O}^+$  son donadores de protones y los compuestos que se disocian para dar  $\text{OH}^-$  son aceptores de protones (el ión hidróxido acepta un protón para formar  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Además de los ácidos y bases de Arrhenius, la definición de Brønsted-Lowry incluye también las bases que no tienen iones hidróxido, y que pueden aceptar protones. Observe los ejemplos siguientes de ácidos capaces de ceder protones a las bases. El NaOH es una base tanto si se considera la definición de Arrhenius o la de Brønsted-Lowry. Los tres ejemplos siguientes son bases de Brønsted-Lowry pero no bases de Arrhenius, ya que no tienen iones hidróxido.



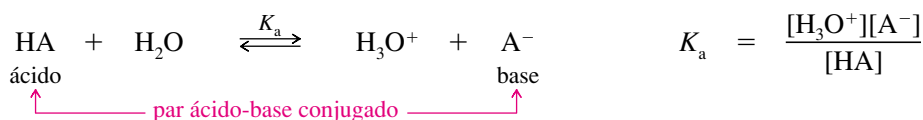


Cuando una base acepta un protón, se convierte en un ácido capaz de devolver ese protón. Cuando un ácido cede un protón, se convierte en una base capaz de aceptar de nuevo ese protón. Uno de los principios más importantes de la definición de Brønsted-Lowry es el concepto de **ácidos y bases conjugados**. Por ejemplo, el  $\text{NH}_3$  y el  $\text{NH}_4^+$  forman un par de ácido y base conjugados; el  $\text{NH}_3$  es la base, cuando acepta un protón, se transforma en el ácido conjugado,  $\text{NH}_4^+$ . Muchos compuestos (por ejemplo, el agua) pueden reaccionar como un ácido o como una base. A continuación se dan algunos ejemplos de pares ácido-base conjugados:



### 1.13A Fuerza de los ácidos

La fuerza de un ácido de Brønsted-Lowry se expresa de forma similar a la definición de Arrhenius, teniendo en cuenta su grado de ionización en agua. La reacción general de un ácido (HA) con agua es la siguiente:



A la  $K_a$  se la conoce con el nombre de *constante de disociación del ácido* y su valor indica la fuerza relativa del ácido. Cuanto más fuerte es el ácido, más se disocia, dando un valor de  $K_a$  mayor. Las constantes de disociación de un ácido varían en un intervalo amplio. Los ácidos fuertes se ionizan casi completamente en agua y sus constantes de disociación son superiores a 1. La mayoría de los ácidos orgánicos son ácidos débiles, con valores de  $K_a$  menores que  $10^{-4}$ . Muchos compuestos orgánicos son ácidos extremadamente débiles; por ejemplo, el metano y el etano tienen un carácter ácido muy débil, su  $K_a$  es inferior a  $10^{-40}$ .

Debido a este amplio margen de valores, las constantes de disociación ácida frecuentemente se expresan en escala logarítmica. El  $\text{p}K_a$  de un ácido se define de forma parecida al pH: logaritmo (en base 10), con signo negativo, de la  $K_a$ .

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

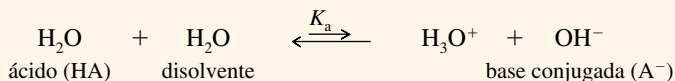


**PROBLEMA RESUELTO 1.3**

Calcule la  $K_a$  y el  $pK_a$  del agua.

**SOLUCIÓN**

El equilibrio que define la  $K_a$  del agua es:



El agua se comporta en esta disolución como ácido y como disolvente. La expresión del equilibrio es:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Donde  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ , constante del producto de ionización del agua.

La concentración de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en el agua simplemente es el número de moles de agua en 1 L (aproximadamente 1 kg).

$$\frac{1000 \text{ g/L}}{18 \text{ g/mol}} = 55.6 \text{ mol/L}$$

Haciendo la sustitución:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{55.6} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ M}$$

El logaritmo de  $1.8 \times 10^{-16}$  es  $-15.7$ , por lo que el  $pK_a$  del agua es 15.7.

**SUGERENCIA  
PARA RESOLVER PROBLEMAS**

En la mayor parte de los casos, el  $pK_a$  de un ácido coincide con el valor del pH de un ácido disociado en un 50%. A un pH menor (más ácido), el ácido estará menos disociado; a un pH mayor (más básico), el ácido estará más disociado.

Los ácidos fuertes generalmente tienen valores de  $pK_a$  próximos a 0 y los ácidos débiles, como la mayoría de los ácidos orgánicos, tienen valores superiores a 4. *Los ácidos más débiles tienen valores de  $pK_a$  más elevados.* La Tabla 1.5 recoge los valores de  $K_a$  y  $pK_a$  de algunos de los compuestos inorgánicos y orgánicos más habituales. Observa que los valores de  $pK_a$  aumentan cuando los valores de  $K_a$  disminuyen.

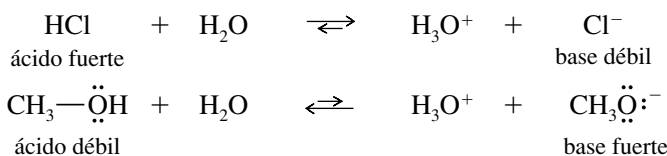
**PROBLEMA 1.14**

El amoníaco se encuentra en la Tabla 1.5 de dos formas, la forma básica y su ácido conjugado.

- Explique cómo el amoníaco puede actuar como base y como ácido. ¿Cuál de estas dos formas es más habitual en las soluciones acuosas?
- Explique por qué el agua puede actuar como ácido y como base.
- Explique por qué el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) puede comportarse como ácido y como base. Escriba una ecuación para la reacción del metanol con el ácido sulfúrico.

**1.13B Fuerza de las bases**

La fuerza de un ácido es inversa a la fuerza de su base conjugada. Si un ácido (HA) es fuerte, su base conjugada ( $\text{A}^-$ ) será débil, al ser estable en su forma aniónica; de lo contrario, el ácido HA no perdería fácilmente sus protones. Por lo tanto, la base conjugada de un ácido fuerte será una base débil. Por otra parte, si un ácido es débil, su conjugado es una base fuerte.

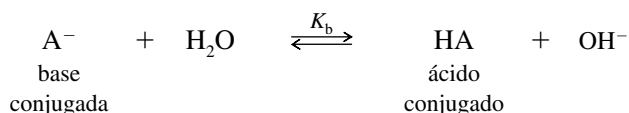


En la reacción de un ácido con una base, el equilibrio generalmente está desplazado hacia la formación de los ácidos y bases *débiles*. Por ejemplo, en las reacciones anteriores, el  $\text{H}_3\text{O}^+$  es un ácido más débil que el HCl, pero un ácido más fuerte que el  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; esto conlleva que el  $\text{H}_2\text{O}$  sea una base más fuerte que el  $\text{Cl}^-$ , pero más débil que el  $\text{CH}_3\text{O}^-$ .

**TABLA 1.5** Fuerza relativa de algunos ácidos inorgánicos y orgánicos frecuentes, y sus bases conjugadas

	Ácido		Base conjugada	$K_a$	$pK_a$
ácidos fuertes	<b>HCl</b> ácido clorhídrico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$	ion cloruro	$1.6 \times 10^2$	-2.2
	<b>HF</b> ácido fluorhídrico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	ion fluoruro	$6.8 \times 10^{-4}$	3.17
	$\begin{array}{c} O \\    \\ H-C-OH \end{array}$ ácido fórmico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \begin{array}{c} O \\    \\ H-C-O^- \end{array}$	ion formiato	$1.7 \times 10^{-4}$	3.76
	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3-C-OH \end{array}$ ácido acético	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \begin{array}{c} O \\    \\ CH_3-C-O^- \end{array}$	acetano ion	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
ácidos débiles	<b><math>H-C \equiv N:</math></b> ácido cianhídrico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + :C \equiv N:$	ion cianuro	$6.0 \times 10^{-10}$	9.22
	<b><math>^+NH_4</math></b> ion amonio	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + :NH_3$	amoniaco	$5.8 \times 10^{-10}$	9.24
	<b><math>CH_3-OH</math></b> alcohol metílico	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3O^-$	metóxido ion	$3.2 \times 10^{-16}$	15.5
	<b><math>H_2O</math></b> agua	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$	ion hidróxido	$1.8 \times 10^{-16}$	15.7
muy débil	<b><math>NH_3</math></b> amoniaco	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + :\ddot{N}H_2$	ion amiduro	$10^{-33}$	33
no ácido	<b><math>CH_4</math></b> metano	$+ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + :\ddot{C}H_3$	anión metilo	$<10^{-40}$	$>40$

La fuerza de una base se mide de forma similar a la de los ácidos, usando la constante de equilibrio de la reacción de hidrólisis:



La constante de equilibrio ( $K_b$ ) para esta reacción se conoce con el nombre de *constante de disociación de la base* para la base  $A^-$ . Debido a que esta constante tiene un amplio rango de valores, frecuentemente se expresa en forma logarítmica. El  $pK_b$  se define como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la  $K_b$ .

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad pK_b = -\log_{10} K_b$$

Cuando se multiplica  $K_a$  por  $K_b$ , se puede apreciar cómo la acidez de un ácido está relacionada con la basicidad de su base conjugada:

Las propiedades ácido-base de muchos productos naturales son importantes de cara a su aislamiento, a su distribución en el cuerpo y a justificar sus efectos terapéuticos. Por ejemplo, la morfina (p. 2), que se aísla de las adormideras (opio), llega al cerebro como base libre, en la que el nitrógeno no está cargado. Sin embargo, son sus especies cargadas las que actúan como analgésicas.

$$(K_a)(K_b) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

constante del producto de ionización del agua

$$(K_a)(K_b) = 10^{-14}$$

Aplicando logaritmos:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = -\log 10^{-14} = 14$$

El producto de  $K_a$  por  $K_b$  siempre es igual a la constante del producto iónico del agua,  $10^{-14}$ . Si el valor de  $K_a$  es grande, el valor de  $K_b$  será pequeño; es decir, cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. De forma similar, un valor pequeño de  $K_a$  (ácido débil) implica un valor grande de  $K_b$  (base fuerte).

Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada.

Cuanto más débil es un ácido, más fuerte es su base conjugada.

Las reacciones ácido-base favorecen la formación de ácidos más débiles y/o bases más débiles.

## SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

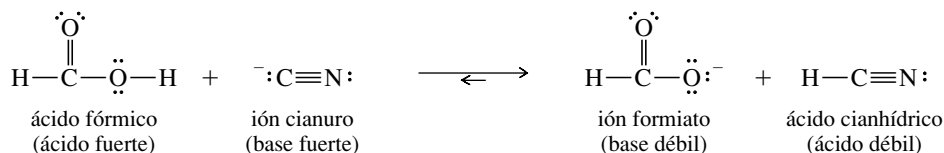
Un ácido donará un protón a la base conjugada de cualquier ácido que sea más débil (menor  $K_a$  o mayor  $\text{p}K_a$ ).

### PROBLEMA 1.15 (parcialmente resuelto)

Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones ácido-base. Utilice la información de la Tabla 1.5 para predecir si el equilibrio favorecerá a los reactivos o a los productos.

- (a)  $\text{HCOOH} + ^-\text{CN}$  (b)  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{OH}$   
 (c)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaNH}_2$  (d)  $\text{NaOCH}_3 + \text{HCN}$   
 (e)  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (f)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$

**Solución para (a):** el ión cianuro es la base conjugada del HCN; puede aceptar un protón del ácido fórmico:



Observando la Tabla 1.5, se aprecia que el ácido fórmico ( $\text{p}K_a = 3.76$ ) es un ácido más fuerte que el HCN ( $\text{p}K_a = 9.22$ ) y que el cianuro es una base más fuerte que el formiato. Resultan favorecidos, pues, los productos ácido y base más débiles.

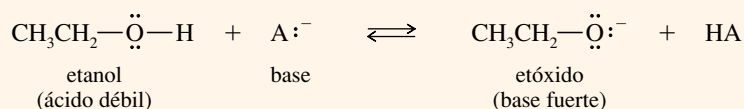
### PROBLEMA RESUELTO 1.4

Cada uno de los compuestos siguientes puede actuar como un ácido. Escriba la reacción de cada compuesto con una base general ( $\text{A}^-$ ) y la estructura de Lewis de la base conjugada que se obtiene.

- (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (b)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (c)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

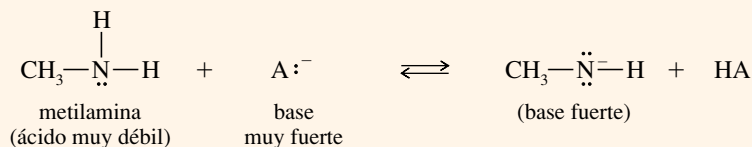
#### SOLUCIÓN

- (a) El etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) puede perder el protón del grupo  $\text{O}-\text{H}$  para formar una base conjugada que es un ión orgánico análogo al ión hidroxilo.

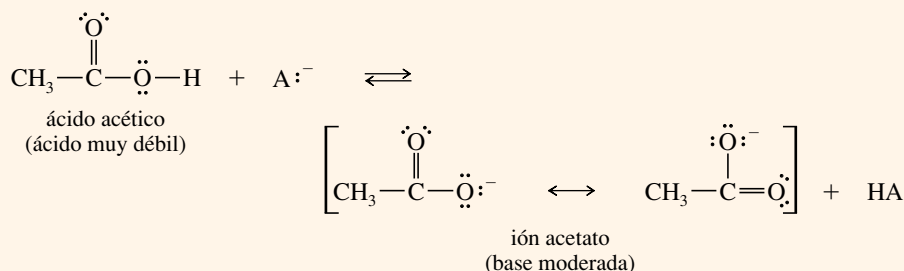


(Los protones del grupo  $\text{C}-\text{H}$  son mucho menos ácidos que los protones del grupo  $\text{O}-\text{H}$ , porque el carbono es menos electronegativo que el oxígeno y, por lo tanto, la carga negativa es menos estable en el carbono.)

- (b) La metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) es un ácido muy débil. Una base muy fuerte le puede sustraer un protón y dar lugar a una base conjugada fuerte.



- (c) El ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) es un ácido moderadamente fuerte. Su base conjugada es el ión acetato que está estabilizado por resonancia.

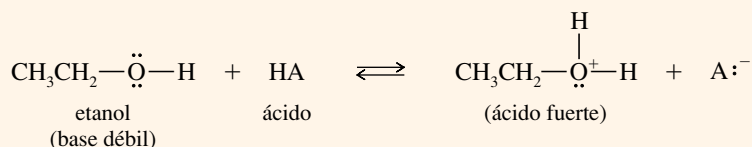


### PROBLEMA RESUELTO 1.5

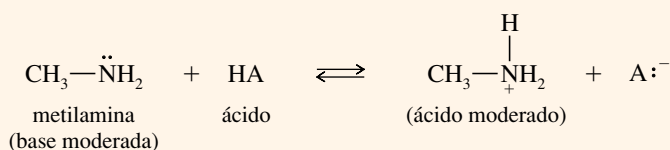
Cada uno de los compuestos del Problema resuelto 1.4 también pueden reaccionar como una base. Escriba la reacción de cada compuesto con un ácido general (HA) y las estructuras de Lewis del ácido conjugado que se obtiene.

### SOLUCIÓN

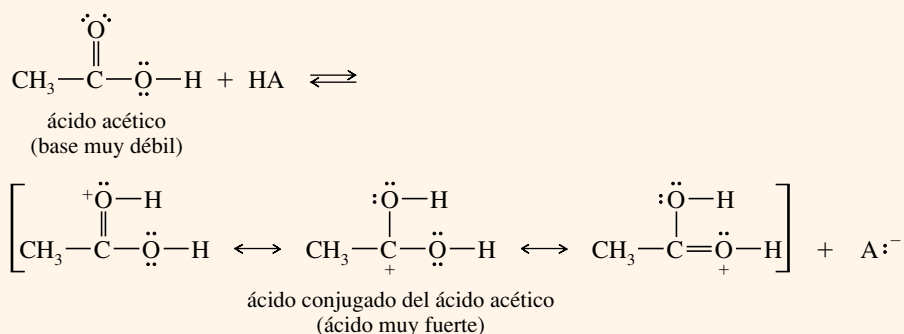
- (a) El etanol puede protonarse en su átomo de oxígeno. Observe que uno de los pares solitarios del oxígeno forma el nuevo enlace O—H.



- (b) El átomo de nitrógeno de la metilamina tiene un par de electrones que pueden enlazarse con un protón.



- (c) El ácido acético tiene electrones no enlazantes en los dos átomos de oxígeno. Cada uno de estos átomos de oxígeno podría protonarse, pero la protonación de oxígeno que forma parte del doble enlace está favorecida porque la protonación de este oxígeno da lugar a un ácido conjugado simétrico y estabilizado por resonancia.



**PROBLEMA 1.16**

El Problema resuelto 1.5(c) muestra la protonación del oxígeno con doble enlace del ácido acético. Escriba el producto obtenido de la protonación en el otro oxígeno ( $\text{—OH}$ ). Explique por qué la protonación del oxígeno con doble enlace está favorecida.

**PROBLEMA 1.17**

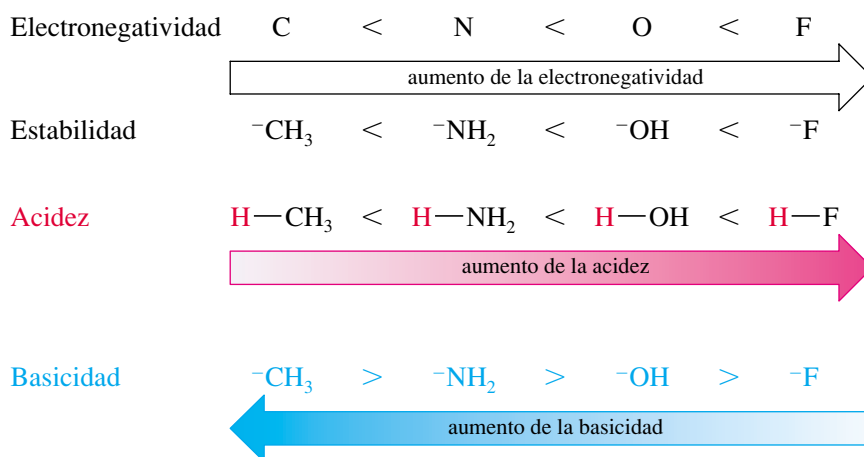
- (a) Ordene por orden decreciente de acidez el etanol, la metilamina y el ácido acético.  
 (b) Ordene por orden decreciente de basicidad el etanol, la metilamina ( $\text{p}K_b = 3.36$ ) y el ión etóxido ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ). En cada caso, explique las razones de este orden.

**1.13C Efectos estructurales en la acidez**

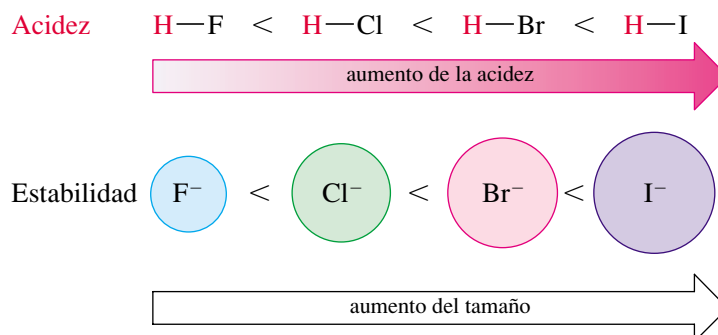
Cuando se observa una estructura, ¿cómo se puede predecir si el compuesto será un ácido fuerte o débil, o bien si no tendrá nada de carácter ácido? Según la teoría de Brønsted-Lowry, un ácido (HA) es un compuesto que ha de contener un átomo de hidrógeno que puede ser cedido como un protón. Un ácido fuerte debe formar una base conjugada estable ( $\text{A}^-$ ) después de perder el protón.

La estabilidad de la base conjugada es una buena guía para conocer la fuerza del ácido. Los aniones más estables tienden a ser bases más débiles y sus ácidos conjugados tienden a ser ácidos más fuertes. Algunos de los factores que afectan a la estabilidad de las bases conjugadas son la electronegatividad, el tamaño y la resonancia.

**Electronegatividad** Cuanto más electronegativo sea un elemento, será capaz de adquirir una carga negativa con más facilidad, lo que dará lugar a una base conjugada más estable y a un ácido fuerte. La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en la tabla periódica.



**Tamaño** La carga negativa de un anión es más estable cuando se distribuye sobre una región del espacio más amplia. Si se considera una columna de la tabla periódica, la acidez aumenta hacia abajo, a medida que el tamaño de los elementos aumenta.





**Estabilización por resonancia** La carga negativa de una base conjugada puede estar deslocalizada entre dos o más átomos, y estabilizada por resonancia. Dependiendo de la electronegatividad que tengan esos átomos y de cómo se comparta esa carga, la deslocalización por resonancia con frecuencia es el efecto dominante que ayuda a la estabilización del anión. Observe las bases conjugadas siguientes:

Base conjugada	Ácido	pK <sub>a</sub>
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}:^-$ ión etóxido	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$ etanol	15.9 (ácido débil)
$\left[ \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{C}-\ddot{\text{O}}:^- \longleftrightarrow \text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{C}=\ddot{\text{O}}:^- \right]$ ión acetato	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ ácido acético	4.74 (ácido moderado)
$\left[ \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{S}-\ddot{\text{O}}:^- \longleftrightarrow \text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{S}=\ddot{\text{O}}:^- \longleftrightarrow \text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}}\text{S}=\ddot{\text{O}}:^- \right]$ ión metanosulfonato	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{OH}$ ácido metanosulfónico	-1.2 (ácido fuerte)

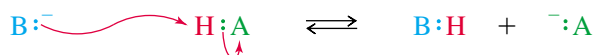
El ión etóxido es el más fuerte de las tres bases anteriores. El etóxido tiene una carga negativa localizada en un átomo de oxígeno; el ión acetato tiene una carga negativa compartida por dos átomos de oxígeno y el ión metanosulfonato tiene una carga negativa extendida sobre tres átomos de oxígeno. Los valores de los pK<sub>a</sub> de los ácidos conjugados de esos aniones muestran que los ácidos son más fuertes si su desprotonación da lugar a bases conjugadas estabilizadas por resonancia.

### PROBLEMA 1.18

Escriba las ecuaciones correspondientes a las reacciones ácido-base siguientes. Señale los ácidos y bases conjugados y justifique, si es el caso, su estabilización por resonancia escribiendo las posibles formas resonantes. Prediga si el equilibrio está desplazado hacia los reactivos o hacia los productos.

- (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}^-$       (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{NHCH}_3$   
 (c)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$       (d)  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S}$   
 (e)  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$       (f)  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$   
 (g)  $\text{CH}_3\text{SO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH}$

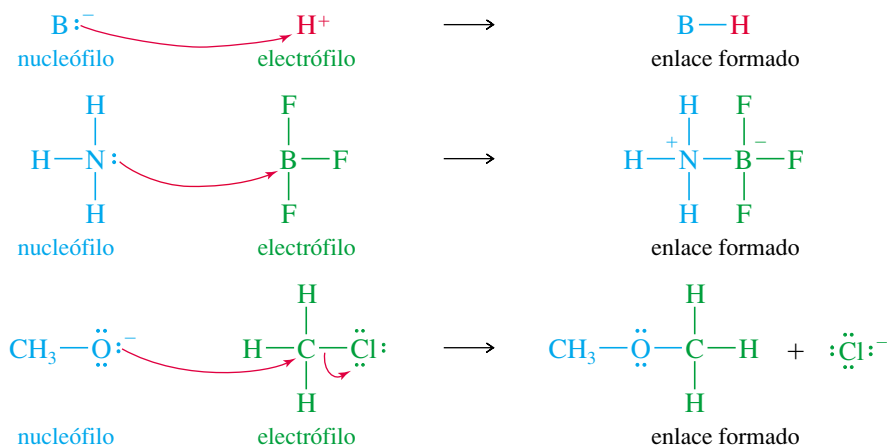
La definición de Brönsted-Lowry de ácidos y bases depende de la transferencia de un protón del ácido a la base. La base utiliza un par de electrones no enlazantes para formar un enlace con el protón. G. N. Lewis pensó que esta clase de reacciones no necesitaba obligatoriamente un protón para tener lugar. Una base podría usar su par solitario de electrones para enlazarse a algún otro átomo deficiente en electrones. En efecto, puede haber reacciones ácido-base desde el punto de vista de los *enlaces* que se forman y rompen, sin necesidad de que se transfiera un protón. La siguiente reacción muestra la transferencia del protón haciendo hincapié en los enlaces que se forman y que se rompen. Los químicos orgánicos utilizan de forma rutinaria flechas curvadas para mostrar el movimiento de los electrones que participan,



Las **bases de Lewis** son especies con electrones no enlazantes que pueden ser cedidos para formar nuevos enlaces. Los **ácidos de Lewis** son especies que pueden aceptar esos pares de electrones para formar nuevos enlaces. Debido a que un ácido de Lewis *acepta* un par de electrones, se le conoce como **electrófilo**, palabra derivada del griego, que significa «amante de electrones». A la base de Lewis se le llama **nucleófilo**, o «amante de los núcleos», ya que cede electrones a un núcleo que tenga un orbital vacío (o prácticamente vacío). En este libro, a veces se usan caracteres coloreados para enfatizar: azul para los nucleófilos, verde para los electrófilos y ocasionalmente rojo para los protones ácidos.

## 1.14 Ácidos y bases de Lewis

Las definiciones ácido-base de Lewis incluyen reacciones que no tienen ninguna relación con los protones. A continuación se muestran algunos ejemplos de reacciones ácido-base de Lewis. Observe que los ácidos y las bases de Brønsted-Lowry también están incluidos dentro de la definición de Lewis, siendo el protón un electrófilo. Las flechas curvadas (rojas) se usan para mostrar el movimiento de los electrones, generalmente desde el nucleófilo al electrófilo.

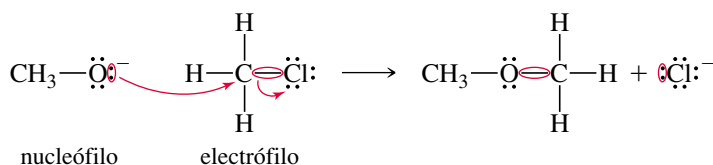


Algunos de los términos asociados con los ácidos y bases poseen significados específicos en química orgánica. Cuando un químico orgánico utiliza el término *base*, normalmente quiere decir «aceptor de protones» (una base de Brønsted-Lowry). De manera similar, el término *ácido* normalmente implica a un protón ácido (un ácido de Brønsted-Lowry). Cuando una reacción ácido-base implica la formación de un enlace con otro elemento (especialmente carbono), un químico orgánico denomina al donador de electrones *nucleófilo* (base de Lewis) y al aceptador de electrones, *electrófilo* (ácido de Lewis).

Las **flechas curvadas** se utilizan para mostrar el movimiento de un par de electrones *desde el donador de electrones al aceptador de electrones*. El movimiento de cada par de electrones implicado en formar o romper enlaces se indica por sus propias flechas separadas, como se muestra en las reacciones anteriores. En este libro, estas flechas curvadas se dibujan siempre en rojo. En la reacción anterior del  $CH_3O^-$  con  $CH_3Cl$ , una flecha curvada muestra el par solitario del oxígeno formando un enlace con el carbono; otra flecha curvada muestra que el par enlazante del  $C-Cl$  se separa del átomo de carbono y se transforma en un par solitario formando el ión  $Cl^-$ .

## SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Utilice una flecha curvada para cada par de electrones que participen en la reacción.



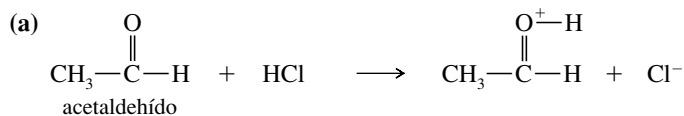
La flecha curvada se usa universalmente para seguir el camino del movimiento de los electrones en las reacciones; en este libro también se ha utilizado (en la Sección 1.9, por ejemplo) para seguir el movimiento de los electrones en las estructuras de resonancia, con objeto de representar el supuesto «flujo electrónico» cuando se pasaba de una estructura de resonancia a otra. Recuerde que los electrones no «fluyen» en las estructuras de resonancia, simplemente están deslocalizados. Este formalismo de las flechas nos ayuda, sin embargo, a comprender la interconversión entre las formas resonantes. Estas flechas curvadas se usan constantemente para seguir el camino de los electrones, tanto en el cambio de reactivos a productos como cuando imaginamos nuevas estructuras resonantes adicionales de un híbrido de resonancia.

### PROBLEMA 1.19 (parcialmente resuelto)

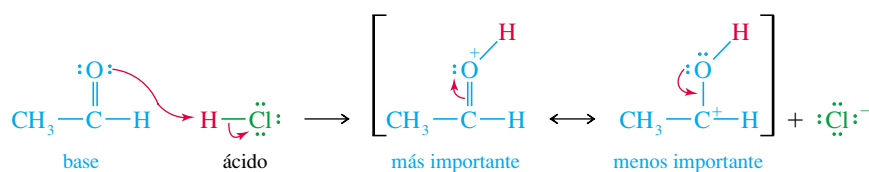
En las siguientes reacciones ácido-base:

- (1) Determine qué especies actúan como ácidos y cuáles como bases.
- (2) Utilice las flechas curvadas para mostrar el movimiento de los pares de electrones de las reacciones, así como el movimiento imaginario de electrones en los híbridos de resonancia de los productos.

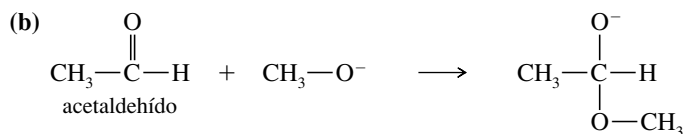
(3) Indique qué reacciones son las más apropiadas para poderlas incluir dentro de las reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry.



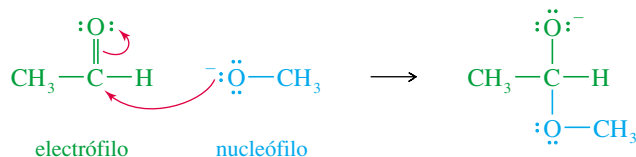
En esta reacción hay transferencia del protón del HCl al grupo C=O del acetaldehído, por tanto, es una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry, donde el HCl actúa como ácido (donador de protones) y el acetaldehído actúa como base (aceptor de protones). Antes de dibujar una flecha curvada, recuerde que las flechas deben mostrar el movimiento de los electrones *desde* el donador del par de electrones (la base) *hasta* el aceptor del par de electrones (el ácido). Una flecha debe ir *desde* los electrones no enlazantes del acetaldehído *hasta* el átomo de hidrógeno del HCl y el enlace del ácido clorhídrico se ha de romper, con la formación del ión cloruro que ha captado los electrones del enlace H—Cl. Dibujar las flechas es fácil después de haber representado correctamente estructuras de Lewis de todos los reactivos y productos.



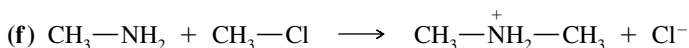
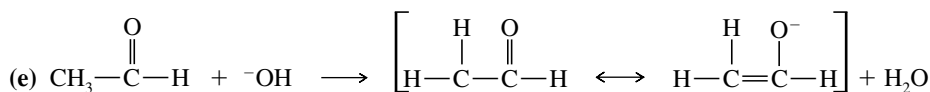
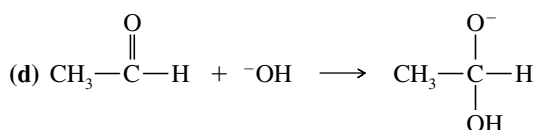
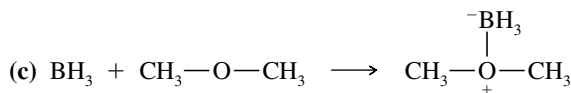
Las formas de resonancia del producto muestran que un par de electrones puede moverse entre el átomo de oxígeno y el enlace pi del C=O. La carga positiva está deslocalizada sobre los átomos de carbono y de oxígeno, con la mayor parte de la carga positiva sobre el oxígeno, ya que todos los octetos están completos en esa estructura de resonancia.



En este caso, ningún protón se ha transferido, por lo que no es una reacción ácido-base de Brønsted-Lowry. En su lugar, se ha formado un enlace entre el átomo de carbono del grupo C=O y el átomo de oxígeno del grupo CH<sub>3</sub>—O<sup>−</sup>. Dibujar las estructuras de Lewis ayuda a ver que el grupo CH<sub>3</sub>—O<sup>−</sup> (el nucleófilo en esta reacción) cede los electrones para formar el nuevo enlace con el acetaldehído (el electrófilo). Este resultado concuerda con la intuición de que un ión cargado negativamente es probablemente rico en electrones y por tanto un donador de electrones.



Observe que el acetaldehído actúa como nucleófilo (base) en (a) y como electrófilo en (b). Como la mayoría de los compuestos orgánicos, el acetaldehído puede ser tanto un ácido como una base. Actúa como una base si se le añade un ácido lo suficientemente fuerte para que ceda un par de electrones o capte un protón.



## SUGERENCIA PARA RESOLVER PROBLEMAS

Las flechas curvadas se utilizan en los mecanismos para mostrar el *flujo de electrones* y no el movimiento de los átomos. Estas flechas curvadas se usarán constantemente a lo largo de este curso.

## Glosario del Capítulo 1

Cada capítulo finaliza con un glosario que recoge los términos nuevos más importantes del capítulo. Estos glosarios son más que un diccionario en el que se buscan términos desconocidos conforme se los vaya encontrando (el índice sirve para este propósito). El glosario es una de las herramientas para revisar el capítulo, se puede leer cuidadosamente para saber si se entienden y se recuerdan todos los términos químicos mencionados. Cualquier concepto que no resulte familiar debería ser revisado volviendo a la página que aparece numerada en el mismo.

**Ácido conjugado** El ácido que resulta de la protonación de una base. (p. 23)

**Ácido de Lewis, base de Lewis.** Véase ácidos y bases.

**Ácidos y bases** (pp. 21-31)

(definiciones de Arrhenius)

**Ácido:** se disocia en agua para dar  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

**Base:** se disocia en agua para dar  $\text{OH}^-$ .

(definiciones de Brønsted-Lowry)

**Ácido:** donador de protones.

**Base:** aceptor de protones.

(definiciones de Lewis)

**Ácido:** aceptor de un par de electrones (electrófilo).

**Base:** donador de un par de electrones (nucleófilo).

**Base conjugada** La base que resulta de la pérdida de un protón de un ácido. (p. 23)

**Cargas formales** Método para hacer un seguimiento de las cargas, el cual permite mostrar qué carga habría en una determinada estructura de Lewis. (p. 11)

**Densidad electrónica** Probabilidad relativa de encontrar un electrón en una cierta región del espacio. (p. 3)

**Electrófilo** Aceptor de un par de electrones. (p. 29)

**Electronegatividad** Medida de la capacidad de un elemento para atraer electrones. Los elementos con electronegatividades más altas atraen a los electrones con más fuerza. (p. 10)

**Electrones de valencia** Electrones que se encuentran en la capa externa más alejada del núcleo. (p. 6)

**Electrones no enlazantes** Electrones de valencia que no se utilizan en el enlace. A un par de electrones no enlazantes con frecuencia se le denomina **par solitario**. (p. 7)

**Enlace covalente** Enlace que se forma por la compartición de electrones en la región que hay entre dos núcleos. (p. 7)

**Enlace sencillo:** enlace covalente en el que se comparte un par de electrones. (p. 8)

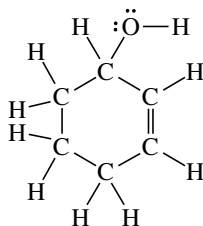
**Enlace doble:** enlace covalente en el que se comparte dos pares de electrones. (p. 8)

**Enlace triple:** enlace covalente en el que se comparte tres pares de electrones. (p. 8)

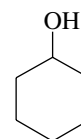
**Enlace covalente polar** Enlace covalente en el que los electrones se comparten de forma desigual. Cuando los electrones están igualmente compartidos se llama **enlace covalente no polar**. (p. 9)

**Enlace iónico** Enlace que se produce por la atracción de iones que tienen carga opuesta. El enlace iónico normalmente da lugar a la formación de una gran estructura cristalina en tres dimensiones. (p. 7)

**Estructura de Lewis** Fórmula estructural que muestra todos los electrones de valencia, con los enlaces simbolizados por líneas (—) o por pares de puntos, y los electrones no enlazantes simbolizados por puntos. (p. 7)



estructura de Lewis del 2-ciclohexenol



2-ciclohexenol  
fórmula lineoangular equivalente

**Flechas curvadas** El dibujar flechas curvadas es un método que se utiliza para seguir el camino de los electrones cuando se mueven desde el nucleófilo al electrófilo (o dentro de una molécula) durante el transcurso de una reacción. (p. 30)

**Fórmula empírica** Relación numérica de los átomos en un compuesto. (p. 20). Véase también **fórmula molecular**.

**Fórmula lineoangular (estructura esquelética o de barras)** Fórmula estructural con enlaces representados por líneas; los átomos de carbono son los puntos de encuentro entre dos líneas o el final de la línea cuando está en el extremo de la cadena. Los átomos de nitrógeno, de oxígeno y los halógenos se representan, pero los átomos de hidrógeno no. Se supone que cada átomo de carbono tiene los hidrógenos suficientes para que en total tenga cuatro enlaces. (p. 19)

**Fórmula molecular** Número de átomos de cada elemento que forman parte de una molécula de un compuesto. La **fórmula empírica** simplemente da la relación de los átomos de los diferentes elementos. Por ejemplo, la fórmula molecular de la glucosa es  $C_6H_{12}O_6$ ; su fórmula empírica es  $CH_2O$ . Ni la fórmula empírica ni la fórmula molecular dan información estructural. (p. 4)

**Fórmulas estructurales** Una **fórmula estructural completa** (tal como una estructura de Lewis) muestra todos los átomos y enlaces en la molécula. Una **fórmula estructural condensada** muestra cada átomo central y los átomos con los que está enlazado. Una **fórmula lineoangular** supone que hay un átomo de carbono donde dos líneas se encuentren, o donde la línea comience o termine. Véanse los ejemplos de la Sección 1.10. (p. 17)

**Híbrido de resonancia** Molécula o ión para el cual se pueden representar dos o más estructuras de Lewis válidas, diferenciándose solamente en la posición de los electrones de valencia. Estas estructuras de Lewis se conocen como **formas de resonancia** o **estructuras de resonancia**. Las formas de resonancia individuales no existen, pero se puede estimar sus energías relativas. A las estructuras más importantes (de energía más baja) se las conoce como **contribuyentes mayores**, y a las estructuras menos importantes (energía más alta), como **contribuyentes menores**. Cuando una carga se reparte entre dos o más átomos por resonancia, se dice que está **deslocalizada** y que la molécula está **estabilizada por resonancia**. (pp. 13-16)

**Isótopos** Átomos con el mismo número de protones pero diferente número de neutrones. Átomos del mismo elemento pero con diferentes masas atómicas. (p. 3)

**Mapa de potencial electrostático (MPE)** Representación molecular calculada por computador que utiliza colores para mostrar la distribución de carga en una molécula. En la mayoría de los casos, el MPE utiliza el color rojo para indicar las regiones ricas en electrones (potencial electrostático más negativo) y azul para indicar las regiones pobres en electrones (potencial electrostático más positivo). Los colores intermedios naranja, amarillo y verde indican regiones con potenciales electrostáticos intermedios. (p. 10)

**Momento dipolar ( $\mu$ )** Medida de la polaridad de un enlace (o una molécula), proporcional al producto de la separación de cargas por la longitud de enlace. (p. 10)

**Nodo** Región de un orbital con densidad electrónica cero. (p. 4)

**Nucleófilo** Donador de par de electrones (base de Lewis). (p. 29)

**Orbital** Estado de energía permitida para un electrón que rodea a un núcleo; función de probabilidad que define la distribución de la densidad electrónica en el espacio. El *principio de exclusión de Pauli* afirma que un orbital sólo puede ser ocupado por dos electrones, como máximo, si los espines de éstos están apareados. (p. 3)

**Orbitales degenerados** Orbitales con energías idénticas. (p. 4)

**Par solitario** Par de electrones no enlazantes. (p. 7)

**pH** Medida de la acidez de una solución, definido como el logaritmo (en base 10), cambiado de signo, de la concentración de  $H_3O^+$ .  $pH = -\log_{10}[H_3O^+]$ . (p. 22)

**Plano nodal** Región plana (plano) del espacio con densidad electrónica cero. (p. 4)

**Química orgánica** Definición nueva: química de los compuestos de carbono. Definición antigua: estudio de los compuestos derivados de los organismos vivos y sus productos naturales. (p. 1)

**Regla de Hund** Cuando hay dos orbitales o más con la misma energía (orbitales degenerados) vacíos, la configuración de energía más baja se consigue colocando los electrones en orbitales diferentes (con espines paralelos), mejor que colocándolos apareados en el mismo orbital. (p. 6)

**Regla del octeto** Los átomos generalmente se enlazan para que sus capas de valencia se completen con electrones (configuración de gas noble). Para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica, esta configuración tiene ocho electrones de valencia. (p. 6)

**Valencia** Número de enlaces que normalmente forma un átomo. (p. 9)

**Vitalismo** Creencia en que la síntesis de compuestos orgánicos requiere la presencia de una «fuerza vital». (p. 1)

### Pautas esenciales para resolver los problemas del Capítulo 1

1. Escribir e interpretar las fórmulas estructurales de Lewis, condensadas y lineoangulares. Indicar qué átomos tienen cargas formales.
2. Escribir formas de resonancia y usarlas para predecir la estabilidad.
3. Calcular fórmulas empíricas y moleculares de composiciones elementales.
4. Predecir la acidez y la basicidad relativa basada en la estructura, en el enlace y en la resonancia de los pares ácido-base conjugados.
5. Calcular, usar e interpretar los valores de  $K_a$  y  $pK_a$ .
6. Identificar nucleófilos (bases de Lewis) y electrófilos (ácidos de Lewis) y escribir ecuaciones de reacciones ácido-base de Lewis utilizando flechas curvadas para mostrar el flujo de los electrones.

## Problemas

Es fácil engañarse a uno mismo pensando que se entiende la química orgánica cuando realmente no se entiende. Según se van leyendo a lo largo de este libro, todos los conceptos y las ideas pueden tener sentido, pero todavía no se ha aprendido a combinar y a usar esos conceptos e ideas. Un examen es un trance duro para darse cuenta de que realmente no se han entendido los contenidos.

La mejor forma de aprender química orgánica es aplicarla. Por supuesto se necesita leer y releer todo el material del capítulo, pero este nivel de entendimiento es justamente el comienzo. Se proponen problemas para poder trabajar con las ideas, aplicándolas a nuevos compuestos y reacciones que no se han visto con anterioridad. Al resolver problemas, uno se ve obligado a utilizar los conceptos y a entender lo que antes no se había comprendido, también se aumenta el nivel de autoestima y de habilidad para realizar los exámenes.

En cada capítulo se incluyen varias clases de problemas. Hay problemas dentro de los capítulos, que se introducen como ejemplos y explican cómo se han de resolver. Se ha de realizar ese tipo de problemas según se vaya leyendo el capítulo para asegurarse de que se han entendido los conceptos. Las soluciones de muchos de estos problemas se encuentran al final de libro. Los Problemas del final de cada capítulo proporcionan una experiencia adicional en el uso de los conceptos y obligan a pensar con detenimiento sobre las ideas expuestas en el texto. Para algunos de estos problemas se incluyen soluciones breves al final del libro, sin embargo, se pueden encontrar soluciones más detalladas de los mismos en el *Manual de Soluciones*.

Estudiar química orgánica sin resolver problemas es como lanzarse al aire sin paracaídas. Al principio parece divertido, pero después puede resultar duro para aquellos que carezcan de preparación.

**1.20** Defina y ponga un ejemplo para cada término:

- |                                    |                            |                               |
|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| (a) isótopos                       | (b) orbital                | (c) nodo                      |
| (d) orbitales degenerados          | (e) electrones de valencia | (f) enlace iónico             |
| (g) enlace covalente               | (h) estructura de Lewis    | (i) electrones no enlazantes  |
| (j) enlace sencillo                | (k) enlace doble           | (l) enlace triple             |
| (m) enlace polar                   | (n) cargas formales        | (o) formas de resonancia      |
| (p) fórmula molecular              | (q) fórmula empírica       | (r) ácido y base de Arrhenius |
| (s) ácido y base de Brønsted-Lowry | (t) ácido y base de Lewis  | (u) electrófilo               |
| (v) nucleófilo                     |                            |                               |

**1.21** Nombre el elemento que corresponda a cada configuración electrónica.

- (a)  $1s^2 2s^2 2p^2$       (b)  $1s^2 2s^2 2p^4$       (c)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$       (d)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

**1.22** Hay una pequeña sección de la tabla periódica que se debe conocer en química orgánica. Escriba de memoria esta parte, realizando los siguientes pasos:

- (a) Haga una lista, de memoria, de los elementos de las dos primeras filas de la tabla periódica, junto con su número de electrones de valencia.  
 (b) Use esta lista para construir las dos primeras filas de la tabla periódica.  
 (c) Los compuestos orgánicos a veces contienen azufre, fósforo, cloro, bromo y yodo. Añada estos elementos a la tabla periódica.

**1.23** Para cada compuesto, diga si el enlace es covalente, iónico, o intermedio entre covalente e iónico.

- (a) NaCl      (b) NaOH      (c)  $\text{CH}_3\text{Li}$       (d)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$       (e)  $\text{NaOCH}_3$       (f)  $\text{HCO}_2\text{Na}$       (g)  $\text{CF}_4$

**1.24** (a) El  $\text{PCl}_3$  y el  $\text{PCl}_5$  son compuestos estables. Escriba la estructura de Lewis para los dos compuestos.

- (b) El  $\text{NCl}_3$  es un compuesto conocido, pero todos los intentos de sintetizar el  $\text{NCl}_5$  han fracasado. Escriba las estructuras de Lewis para el  $\text{NCl}_3$  y una hipotética para el  $\text{NCl}_5$ , y explique por qué el  $\text{NCl}_5$  es una estructura improbable.

**1.25** Escriba una estructura de Lewis para cada una de las especies.

- (a)  $\text{N}_2\text{H}_4$       (b)  $\text{N}_2\text{H}_2$       (c)  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$       (d)  $\text{CH}_3\text{CN}$       (e)  $\text{CH}_3\text{CHO}$       (f)  $\text{CH}_3\text{S(O)CH}_3$   
 (g)  $\text{H}_2\text{SO}_4$       (h)  $\text{CH}_3\text{NCO}$       (i)  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_3$       (j)  $\text{CH}_3\text{C(NH)CH}_3$       (k)  $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}$

**1.26** Escriba una estructura de Lewis para cada compuesto. Incluya todos los pares de electrones no enlazantes.

- (a)  $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CHCHCOOH}$       (b)  $\text{NCCH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$   
 (c)  $\text{CH}_2\text{CHCH(OH)CH}_2\text{CO}_2\text{H}$       (d)  $\text{CH}_3\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{C(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2\text{CHO}$

**1.27** Escriba la fórmula lineoangular de todos los compuestos del Problema 1.26.

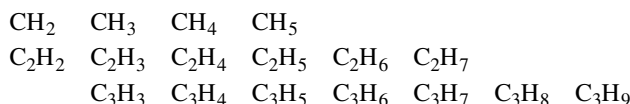
**1.28** Escriba las estructuras de Lewis para:

- (a) dos compuestos de fórmula  $\text{C}_4\text{H}_{10}$       (b) dos compuestos de fórmula  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$   
 (c) dos compuestos de fórmula  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$       (d) dos compuestos de fórmula  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

**1.29** Represente una fórmula estructural completa y una fórmula estructural condensada para:

- (a) tres compuestos de fórmula  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$       (b) cinco compuestos de fórmula  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

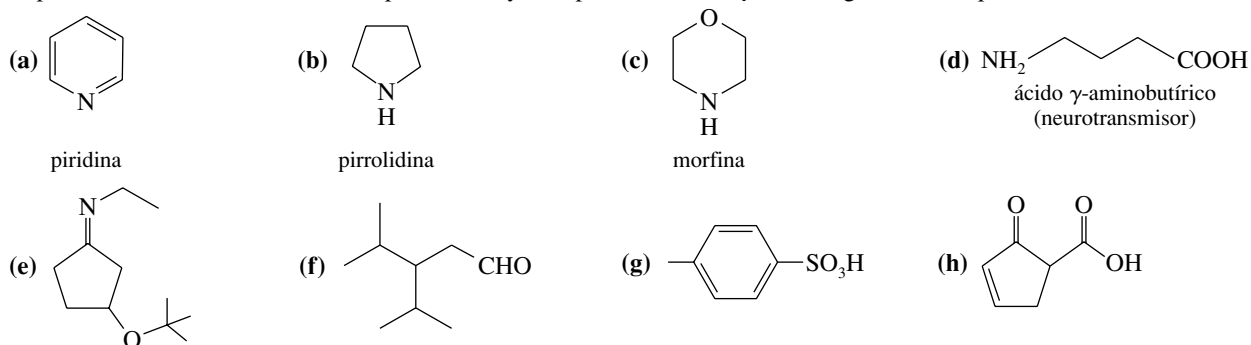
**1.30** Alguna de las siguientes fórmulas moleculares corresponde a compuestos estables. Represente, cuando sea posible, una estructura estable para cada fórmula.



Proponga una regla general que dé el número de átomos de hidrógeno en los hidrocarburos estables.



1.31 Represente estructuras de Lewis completas, incluyendo pares solitarios, para los siguientes compuestos:



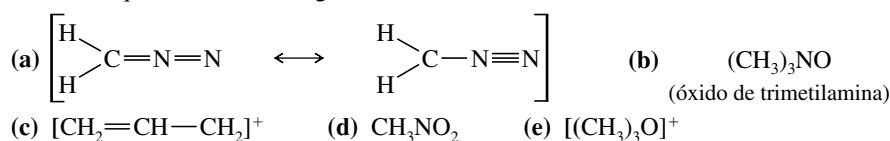
1.32 Escriba la fórmula molecular de todos los compuestos del Problema 1.31.

1.33 Un compuesto X, aislado de la lanolina (grasa de la lana de oveja), tiene un fuerte aroma a calcetines sucios sudados. Un análisis cuidadoso mostró que el compuesto X contenía un 62.0% de carbono y un 10.4% de hidrógeno. No se encontró nitrógeno ni halógenos.

- (a) Escriba la fórmula empírica del compuesto X.  
 (b) La determinación del peso molecular mostró que el compuesto X tenía un peso molecular aproximadamente igual a 117; encuentre la fórmula molecular del compuesto X.  
 (c) Hay muchas estructuras posibles que tienen esa fórmula molecular. Represente las fórmulas estructurales completas de cuatro de ellas.

1.34 Para cada una de las siguientes estructuras:

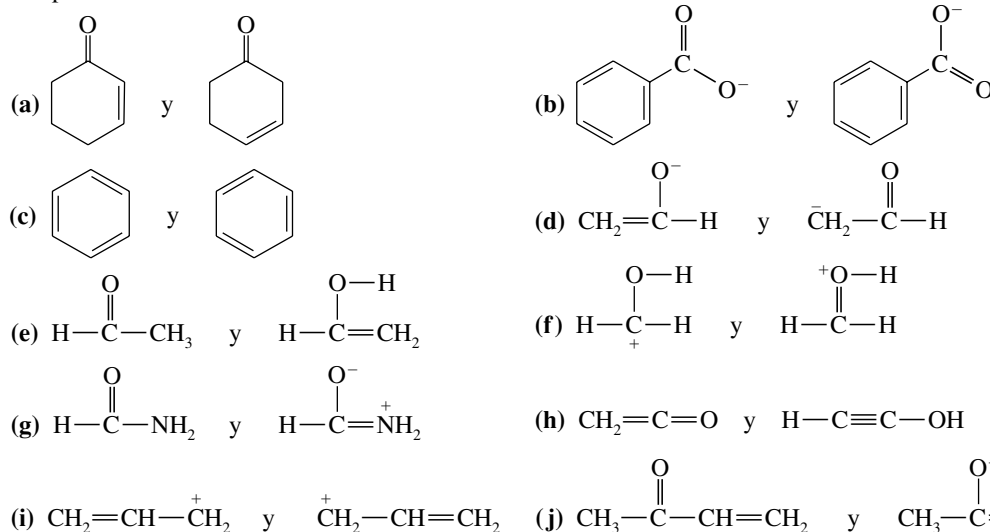
- (1) Represente una estructura de Lewis, poniendo también los electrones no enlazantes.  
 (2) Calcule la carga formal de todos los átomos excepto del hidrógeno. Todos son eléctricamente neutros excepto aquellos en los que se indica su carga.



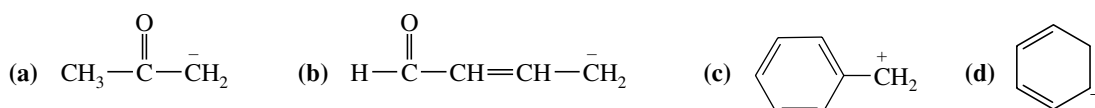
1.35 (1) Teniendo en cuenta la electronegatividad, establezca la dirección de los momentos dipolares de los siguientes enlaces.  
 (2) En cada caso, prediga si el momento dipolar es relativamente grande o pequeño.

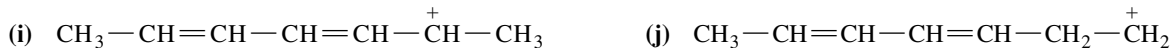
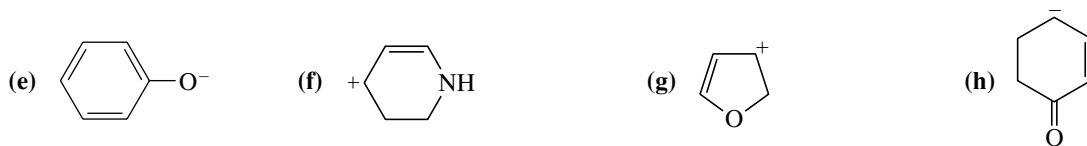
- (a)  $\text{C}-\text{Cl}$  (b)  $\text{C}-\text{H}$  (c)  $\text{C}-\text{Li}$  (d)  $\text{C}-\text{N}$  (e)  $\text{C}-\text{O}$   
 (f)  $\text{C}-\text{B}$  (g)  $\text{C}-\text{Mg}$  (h)  $\text{N}-\text{H}$  (i)  $\text{O}-\text{H}$  (j)  $\text{C}-\text{Br}$

1.36 Determine si los siguientes pares de estructuras son diferentes compuestos o solamente formas de resonancia del mismo compuesto.



1.37 Represente las formas de resonancia importantes para mostrar la deslocalización de cargas en los iones siguientes:





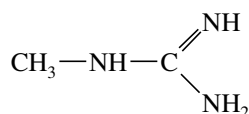
1.38

- (a) Represente las formas de resonancia para el  $\text{SO}_2$  (conectividad  $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ ).  
 (b) Represente las formas de resonancia para el ozono (conectividad  $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ ).  
 (c) El dióxido de azufre tiene una forma de resonancia más que el ozono, explique por qué esa estructura no es posible para el ozono.

\*1.39

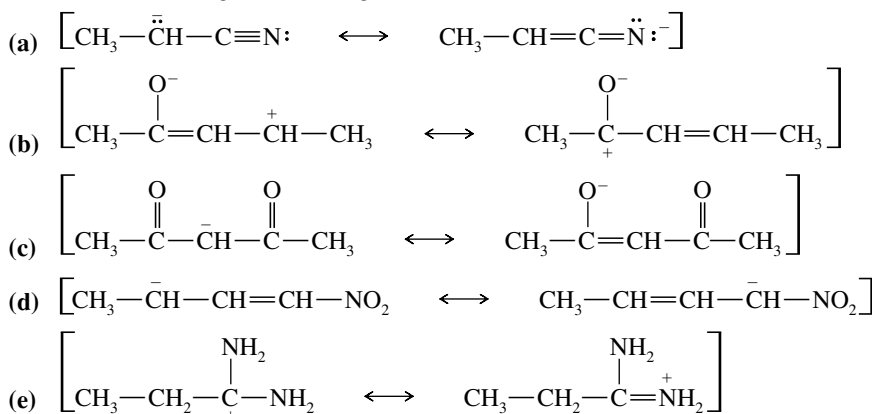
El compuesto siguiente puede protonarse en cualquiera de los átomos de nitrógeno, no obstante, uno de esos nitrógenos es mucho más básico que los otros.

- (a) Represente las formas de resonancia importantes de los productos de protonación de cada uno de los tres átomos de nitrógeno.  
 (b) Determine qué átomo de nitrógeno es el más básico.



1.40

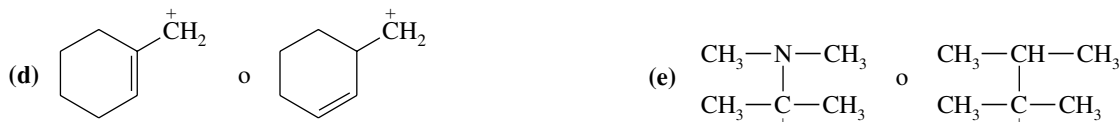
En los siguientes apartados de formas de resonancia, señale los contribuyentes mayor y menor, y diga qué estructuras tienen la misma energía. Si falta alguna forma de resonancia, añádala.



1.41

Para cada par de iones, determine cuál es más estable. Use formas de resonancia para explicar las respuestas.

- (a)  $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$   
 (b)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  o  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}_2$   
 (c)  $\overset{-}{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$  o  $\overset{-}{\text{CH}}_2-\text{C}\equiv\text{N}:$



1.42

Ordene las siguientes especies por orden creciente de acidez, explicando las razones de este ordenamiento.



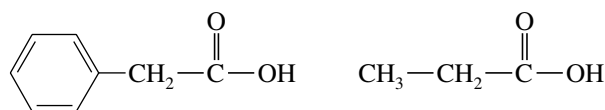
1.43

Ordene las siguientes especies por orden creciente de basicidad, explicando las razones de este ordenamiento.



1.44

La  $K_a$  del ácido fenilacético es  $5.2 \times 10^{-5}$  y el  $pK_a$  del ácido propiónico es 4.87.

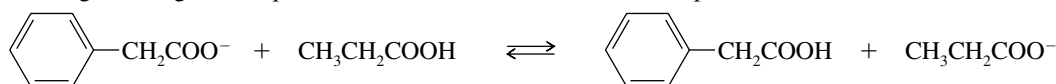


ácido fenilacético,  $K_a = 5.2 \times 10^{-5}$       ácido propiónico,  $pK_a = 4.87$

- (a) Calcule el  $pK_a$  del ácido fenilacético y la  $K_a$  del ácido propiónico.

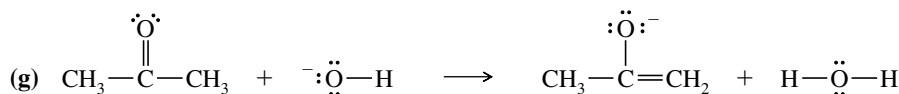
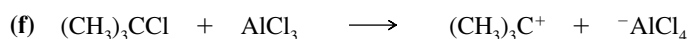
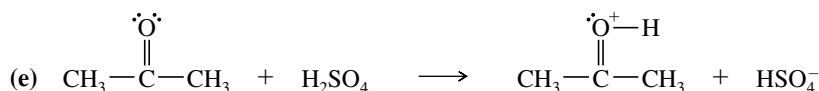
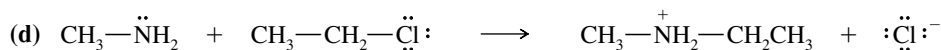
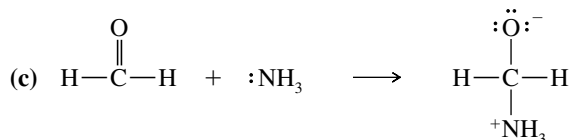
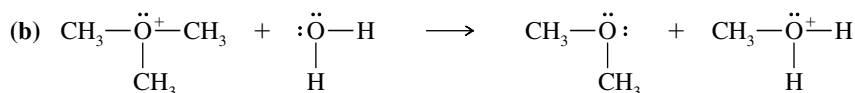
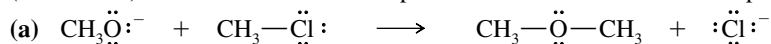
(b) ¿Cuál de los dos ácidos es el más fuerte? Calcule cuánto más fuerte es uno que otro.

(c) Prediga si el siguiente equilibrio favorecerá a los reactivos o a los productos.



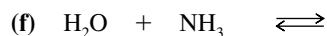
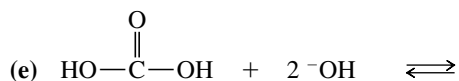
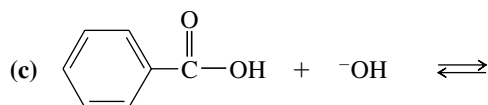
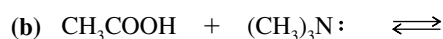
## 1.45

En las siguientes reacciones ácido-base clasifique los reactivos como ácidos de Lewis (electrófilos) o bases de Lewis (nucleófilos). Utilice flechas curvadas para indicar el movimiento de los pares de electrones en las reacciones.



## 1.46

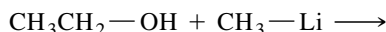
Prediga los productos de las siguientes reacciones ácido-base:



## \*1.47

El metilítio ( $\text{CH}_3\text{Li}$ ) a menudo se usa como base en reacciones orgánicas.

(a) Prediga los productos de la siguiente reacción ácido-base:



(b) ¿Cuál es el ácido conjugado del  $\text{CH}_3\text{Li}$ ? ¿Qué es el  $\text{CH}_3\text{Li}$ ?, ¿una base fuerte o débil?

## \*1.48

En 1984, Edward A. Doisy de la Universidad de Washington extrajo 1 360 kg de ovarios de cerda para aislar unos pocos miligramos de estradiol puro, una potente hormona femenina. Doisy quemó 5.00 mg de esa preciada muestra en oxígeno y encontró que se obtenían 14.54 mg de  $\text{CO}_2$  y 3.97 mg de  $\text{H}_2\text{O}$ .

(a) Determine la fórmula empírica del estradiol.

(b) La masa molecular del estradiol se determinó posteriormente y se encontró que era de 272. Determine la fórmula molecular del estradiol.